

ナノポア中のレドックスカップルの拡散挙動解析とそれを応用した色素増感太陽電池の高効率化

著者	川野 美延
発行年	2016
学位授与年度	平成27年度
学位授与番号	17104甲生工第249号
URL	http://hdl.handle.net/10228/5718

博士学位論文

ナノポア中のレドックスカップルの拡散挙動解析と
それを応用した色素増感太陽電池の高効率化

川野 美延

目次

第1章 序論	4
1.1 研究背景	4
1.1.1 地球温暖化と世界の動き	4
1.1.2 地球温暖化と日本の動き	5
1.2 太陽電池	6
1.3 研究目的	7
1.4 論文構成	9
第2章 色素増感太陽電池	10
2.1 色素増感太陽電池の基本構造	10
2.2 構成部材	11
2.3 色素増感太陽電池のメカニズム	13
2.3.1 正電子移動	13
2.3.2 逆電子移動	14
第3章 測定方法	15
3.1 太陽電池特性測定方法 ⁵⁵⁾⁻⁶¹⁾	15
3.1.1 I-V 特性評価	15
3.1.2 暗電流(DARK)測定	16
3.1.3 IPCE 測定 (Incident Photon to Current Efficiency)	16
3.2 拡散係数測定装置	17
3.3 可視紫外分光光度計 ⁶³⁾⁻⁷²⁾	20
3.4 チタニア内での見かけの拡散係数測定	21
第4章 色素増感太陽電池特性評価	23
4.1 色素増感太陽電池作製方法	23
4.2 ナノポーラススペーサ作製方法	25
4.3 色素	26
4.3.1 ルテニウム色素	26
4.3.2 インドリン色素	27
4.3.3 オリゴチオフェン構造色素	28
4.3.4 ポルフィリン色素	29

4.4 測定条件・サンプル条件.....	30
5 章 電解液の拡散係数と太陽電池特性の関係	31
5.1 チタニアナノポア内における電解液の拡散速度と V_{oc} の関係.....	31
5.1.1 色素構造が電荷再結合に依存する場合	31
5.1.2 チタニアナノポア内における酸化還元種の拡散速度と V_{oc} の関係予想.....	31
5.2 チタニアナノポア内における I_3^- の拡散.....	33
5.2.1 ルテニウム色素	34
5.2.2 インドリン色素	36
5.3 チタニアナノポア内における Co^{3+} の拡散	38
5.3.1 ルテニウム色素	39
5.3.2 インドリン色素	41
5.3.3 オリゴチオフェン構造色素.....	43
5.4 結論	45
第 6 章 ナノポーラススペーサを用いた DSC	46
6.1 ナノポーラススペーサを用いた DSC デバイス構造	46
6.2 ナノポーラススペーサ DSC 作製方法	47
6.3 太陽電池特性比較.....	48
第 7 章 酸化錫ナノポア内における I_3^- の拡散	50
7.1 TiO_2 -I-DSC と SnO_2 -I-DSC の変換効率の比較	50
7.2 SnO_2 -I-DSC 作製方法.....	51
7.3 酸化錫ナノポア内における I_3^- の拡散に関する考察.....	51
7.4 SnO_2 -DSC における HOMO 準位と太陽電池特性.....	53
7.5 HOMO 準位と各 SnO_2 -DSC の V_{oc} の関係性.....	57
7.6 結論	60
参考文献	61
研究業績	65
謝辞.....	67

第 1 章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 地球温暖化と世界の動き

現在、地球の温度は過去 1400 年で最も高くなっており、地球温暖化問題は一層深刻なものとなっている。図 1.1 に世界の年平均気温の偏差の経年変化を示す。¹⁾ 地球温暖化により、気温や海水温の上昇や氷河や氷床の縮小、異常高温（熱波）や大雨・干ばつの増加などのさまざまな気候の変化が起こっている。その変化は生物活動や水資源・農作物など、自然生態系や人間社会にも影響を及ぼしている。世界規模で早急な対策が求められている。

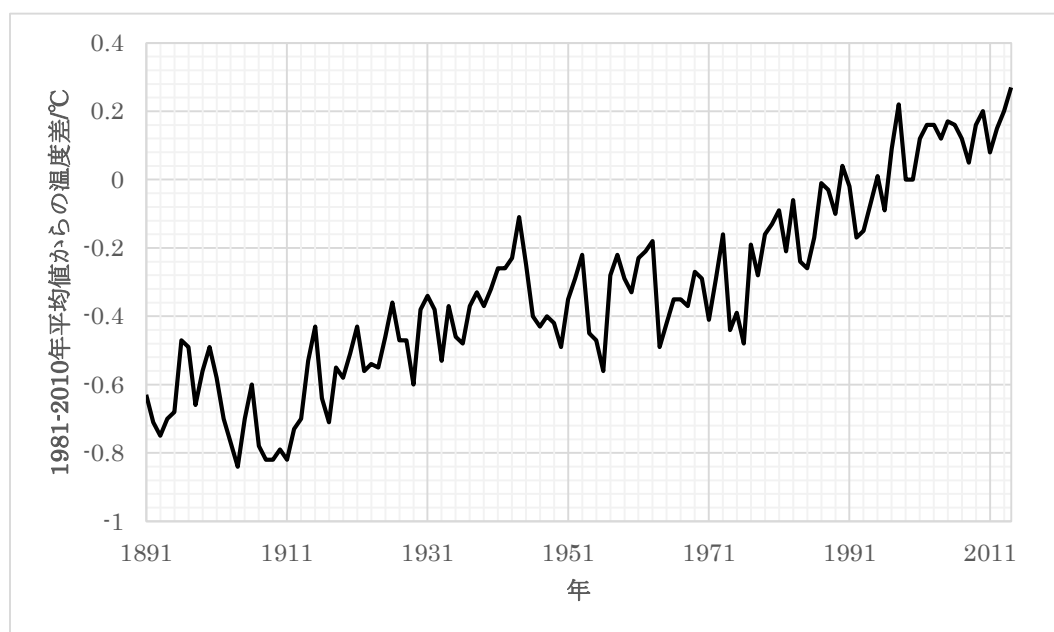


図 1.1 図 1.4 世界の年平均気温の偏差の経年変化

出典:気象庁:2011 年の気象統計情報¹⁾

2007 年 11 月にスペインのバレンシアにおいて開催された「気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change : IPCC)」第 27 回総会において IPCC 第 4 次評価報告書統合報告書がまとめられた。^{2)~7)} これまで地球温暖化の原因に関して様々な議論がなされていたが、「我々を取り巻く気候システムの温暖化は決定的に明確であり、人類の活動が直接的に関与している。」と明言された。2013 年 9 月に公表された IPCC 第 5 評価報告書において、地球の表面温度は 1880 年から 2012 年の期間に 0.85℃上昇しており、北半球では 1983~2012 年は過去 1400 年において最も高温の 30 年間であった可能性が高いこと、今世紀末の世界平均地上気温の変化予測

は 0.3～4.8℃である可能性が高いこと、CO₂の総累積排出量と世界平均地上気温の変化は比例関係があることが現状と未来予測として記されている。^{6),8)～11)} 2014 年 4 月の報告書では、21 世紀の気温上昇を 2℃に抑えるためには温室効果ガスの排出量が 2050 年までに 2010 年と比べて 40～70%削減され、2100 年には排出水準がほぼゼロ又はそれ以下になる必要があると指摘している。気温上昇を 2℃未満に維持できる可能性が高いシナリオは、2050 年までにエネルギー効率のより急速な改善と、一次エネルギーに占めるゼロ炭素・低炭素エネルギー（再生可能エネルギー、原子力等）の供給割合を、2010 年比で 3 倍 から 4 倍近くまで増加させる必要があるとしている。

1.1.2 地球温暖化と日本の動き

1997 年に京都で開催された気候変動枠組条約第 3 回締約国会議（COP3）で京都議決書が議決され、日本には 1990 年比で 2008～2012 年の間に 6%の温室効果ガス削減目標が割り当てられた¹²⁾。しかし、2010 年の CO₂排出量は 1990 年比で－0.7%に留まった。2011 年に一部原子力発電所停止以降はより厳しくなり、標達成には至らなかった。日本の温室効果ガスの長期目標としては、2008 年の福田内閣において 2050 年までに現在比で 60～80%の削減が表明された。政権交代が行われた 2009 年の鳩山内閣では 2009 年から 2020 年までに 25%の削減が表明された。しかし、2013 年の安倍内閣では福島第一原発の再稼働問題などから 3.5%の削減目標に留まっている。

図 1.2 は日本の電力発電比率を発電法別に示したグラフである。¹³⁾ 火力発電が 80%を占めており、次いで原子力発電が 10%、水力発電が 9%となっている。ほとんどの電気を火力発電で補っているのが現状である。

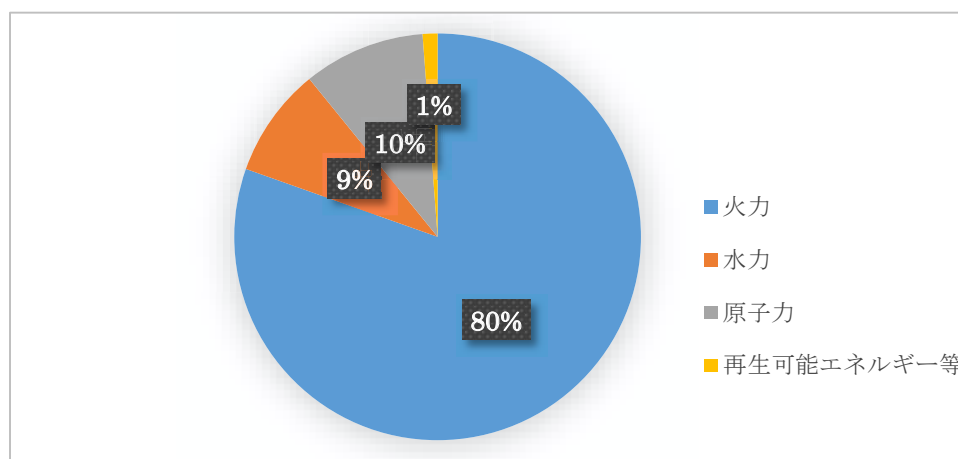


図 1.2 電力発電費（日本 2012 年）

温室効果ガス削減のためには、火力発電の割合を減らすことが必須といえる。しかし、原子力発電に関しても、福島第一原発事故の問題の収束まで再稼働や増設は難しいと思われる。そこで、環境負荷の少ない太陽電池に大きな期待がかけられている。

1.2 太陽電池

現在の主流は結晶シリコン太陽電池である．変換効率が高く安全性の面でも大変優れているが¹⁾，その製作コストは非常に高価であり，現在でもその製作コストを低減させるための研究がなされている．太陽電池には結晶シリコン系太陽電池の他にアモルファスシリコン太陽電池や化合物半導体系太陽電池，有機系太陽電池などがある．表 1.1 に公認機関で測定された各太陽電池の世界最高変換効率を示す¹⁴⁾．

表 1.1 各太陽の太陽電池特性

	Efficiency (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Fill Factor (%)
単結晶シリコン	25.6±0.5	0.74	41.8	82.7
多結晶シリコン	20.4±0.5	0.66	38.0	80.9
CIGS	20.5±0.6	0.75	35.3	77.2
CdTe	19.6	0.86	28.6	80.0
アモルファスシリコン	10.1	0.89	16.8	67.8
色素増感	11.9	0.74	22.5	71.2
有機薄膜	10.7	0.87	17.8	68.9

我々は有機系太陽電池の中で最も高効率を達成している色素増感太陽電池（Dye-Sensitized Solar Cell : DSSC）¹⁵⁾⁻²⁵⁾ について研究を行ってきた．

色素増感太陽電池は次世代型太陽電池の一つである．色素増感太陽電池の理論は光触媒による水の分解がベースとなっており，1972 年に本多・藤嶋氏によって報告された．光触媒である酸化チタン電極は光励起によって電荷分離し，電極付近での電子の授受による酸化還元反応を引き起こすことが分かっていた．また，この光触媒による電荷移動メカニズムを応用することで太陽光による発電も期待されていた．しかしながらこの反応は，酸化チタンの光吸収が紫外線領域に限られてしまうため，紫外線から赤外線までの幅広い領域の光を含む太陽光利用による反応では非常に効率が低く，酸化チタン吸収波長の可視光領域シフトが重要とされた．その中で，酸化チタン表面に可視光領域の吸収波長を有する色素分子を吸着させ，色素の光吸収波長で発電させる『増感』と呼ばれる光触媒の光吸収波長可視領域化によって，より広波長領域の光を吸収することができ，色素増感太陽電池の研究は加速度的に発展してきた．現在の色素増感太陽電池の基本構造は 1991 年にグレッツェルらにより提案された．²⁾

色素増感太陽電池は原材料に酸化物半導体，色素，電解液などを使用するため，シリコン太陽電池に比べて資源的な制約が少なく，製造プロセスが非常に簡単である．高真空・高温を使用する必要がないため無害で環境に優しく，低価格化²⁶⁾の可能性が高い．弱い光に対しても高い変換効率を得ることが可能である．また，将来的には，

プラスチック化やシースルー，カラフルにすることで，さまざまな場面での活躍が期待される．しかし，変換効率はまだ不十分で，耐久性に乏しいという問題がある．色素増感太陽電池が結晶シリコン太陽電池と十分競合できる程度の性能に達するためには更なる光電変換効率及び耐久性の向上が必須である．

1.3 研究目的

色素増感太陽電池の変換効率低下の原因として，図 1.3 に示すような色素から酸化物半導体に移動した電子が電解液の酸化還元種と結合する電荷再結合が挙げられる．電荷再結合が起これば，酸化物半導体のフェルミ準位が低下して，電解液中に存在する電解質の酸化還元電位との差が小さくなることで電圧の低下が起これば，電荷再結合が起こればやすくなる要因の 1 つに電解液の TiO_2 ナノポア内の拡散が考えられる．電解液内の酸化還元種がチタニアのナノポアから白金対極の間を拡散し，色素分子と酸化還元種の間で電子の授受を行うことで発電に寄与している．酸化還元種の拡散は濃度勾配に依存しており，ヨウ素電解液の酸化還元種を例に機構を説明すると，作用極（チタニア）近傍にある 3 ヨウ化物イオン (I_3^-) は対極（白金）側へ，カソード近傍に存在するヨウ化物イオン (I^-) は作用極側へ拡散して色素を還元する．この拡散による電荷移動速度は電解液溶媒の粘度や温度に依存しているが，いずれにしても酸化還元種の拡散過程は発電機構において律速段階の 1 つである．一般的な溶液中での分子拡散速度(拡散係数)は $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ オーダーであり， $15 \mu\text{m}$ の距離を移動するのに約 40 msec を要することを意味している．そのため，チタニア内部での拡散となるとさらに遅くなることが予測される． TiO_2 ナノポア内で酸化還元種の拡散が遅くなると電子が酸化半導体の酸化還元種に移動する．電荷再結合が起これば可能性が高くなることで電圧の低下が引き起こされ，光電変換効率の低下に繋がる．このように，電解液中の酸化還元種の拡散挙動を把握することは太陽電池の高効率化のために非常に重要である．これまでに電解液バルク中におけるヨウ素レドックスの拡散挙動については報告されている²⁷⁾．しかし，実際のセル構造を考慮した，酸化物半導体のナノポア内のヨウ素電解液の酸化還元種の拡散に関する報告はほとんどない．近年ヨウ素の代わりにコバルト錯体を電解質として用いる色素増感太陽電池が報告され，高効率を達成している²⁸⁾⁻³⁰⁾．本研究では， TiO_2 -DSC の電解液中のヨウ素及びコバルト電解質がチタニアナノポア中を拡散する挙動を測定し，色素構造及び電解質の拡散速度が太陽電池特性に及ぼす影響に関して調査した．また，更なる高効率化への指針を示すことを目的とした．

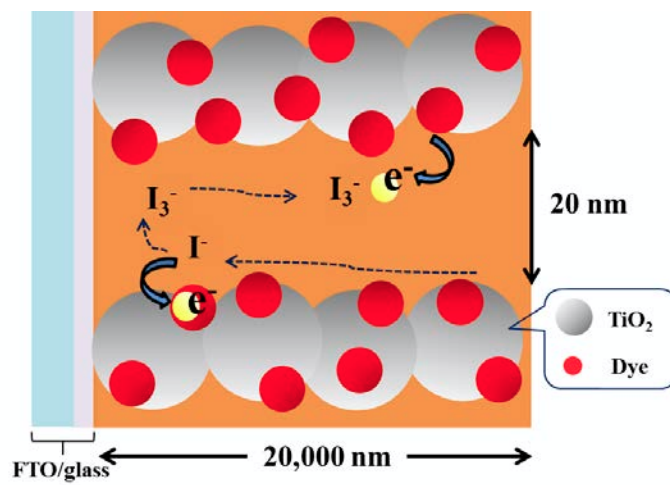


図 1.3 TiO_2 ナノポア内での電荷再結合機構

1.4 論文構成

本論文は7章より構成される。以下に各章の概要を紹介する。

第1章 序論

本章では、本研究の背景及び本研究の目的について述べる。

第2章 色素増感太陽電池 本章では、色素増感太陽電池の一般的な構造の部材、及び発電するメカニズムについて述べる。

第3章 測定方法

太陽電池特性の測定方法と電解液の拡散係数の測定方法について述べる。

第4章 各色素郡の色素増感太陽電池特性評価

色素増感太陽電池の作成方法と使用した色素、電解質の構造、測定条件について述べる。

第5章 電解質の拡散係数と太陽電池特性の関係

拡散係数測定、太陽電池特性評価の結果・考察について述べる。

第6章 ナノポーラススペーサ電池

チタニアナノポーラススペーサを用いた太陽電池の評価について述べる。

第7章 酸化錫ナノポア内における I_3^- の拡散

酸化錫ナノポア内における I_3^- の拡散係数測定、太陽電池特性評価の結果・考察について述べる。

第8章 結論

本研究の結論をまとめる。

第 2 章 色素増感太陽電池

2.1 色素増感太陽電池の基本構造

色素増感太陽電池は作用極と対極の間に電解液を満たした構造を有している。³¹⁾ 基本構造の模式図を図 2.1 に示す。作用極に透明導電膜付きガラスを用いており³²⁾、透明導電膜上に焼成した酸化物半導体^{33)~39)}の膜が形成され、酸化物半導体には増感色素が単分子吸着している。酸化物半導体はマイクロ細孔を有しているのに加えて粒子自体が多孔質であるため、実効表面積は投影面積の 1000 倍以上に達する。⁴⁰⁾ 酸化物半導体の実効表面積が大きいためより多くの色素分子が吸着することができ、効率的に光を吸収することができる。対極には、ガラスの透明導電膜上に白金 (Pt) が成膜されており、酸化還元反応の触媒となる。色素増感太陽電池はこの 2 つの電極を向かい合わせに張り合わせた構造になっており、電極間に数十 μm のギャップを設けて電解液を挟み込んでいる。

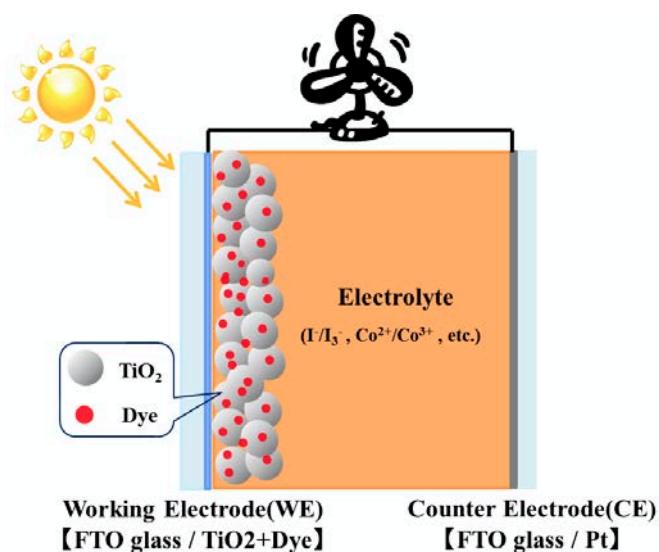


図 2.1 色素増感太陽電池の基本構造の模式図

2.2 構成部材

透明導電膜基板

透明導電膜には透明で電気をよく通すワイドギャップ半導体が用いられる。ワイドギャップ半導体はエネルギーバンドが紫外光に対応するため可視光領域に吸収を持たない。キャリア密度が 10^{21} cm^{-3} と金属より低いことから光を反射しない特性を持っている。色素増感太陽電池用の透明導電膜には、主に酸化錫にフッ素をドーピングした FTO(Fluorinated Tin Oxide)付きガラス基板が用いられる。太陽光を有効に活用するためには光透過性の高いものが望ましいので、同じ透過率で導電性の高い ITO(Indium Tin Oxide)付きガラス基板が用いられることもある。しかし、ITO は加熱による抵抗値の増加が大きいため、 TiO_2 焼結後の抵抗値が重要となる。

アノード(光電極)

光電極はナノサイズの粒子を焼結させて成膜を行う。焼成プロセスにより粒子同士をネッキングさせると粒子界面抵抗が減り、電子拡散の際の電子パスが可能となる。半導体電極は原理的には p 型・n 型どちらを用いても色素増感太陽電池を構成することができるが、実際にはほとんどの研究において TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 SnO_2 、などの n 型のものが用いられている。これまでの研究から、 TiO_2 が他の n 型半導体に比べ光電極としての性能が優れていることが分かっている。また、 TiO_2 多孔質電極内部に光散乱を目的とした、サブミクロンオーダーの粒子を添加することで入射する光を閉じ込める研究や¹²⁾、 TiO_2 表面から電解質への電子再結合を抑える表面修飾の研究なども行われている。また、 TiO_2 ナノチューブやナノワイヤー¹³⁾⁻¹⁴⁾といった構造を作ることによって電子やイオンの拡散向上を目指す研究も行われている。

増感色素

増感色素は光吸収による光増感作用を担っており、色素増感太陽電池において最も重要な役割を担っている。高性能な増感色素に要求される条件として、紫外～可視光～近赤外領域に及ぶ広い波長領域の光吸収帯を持つ事、モル吸光係数が高い事、LUMO のエネルギー準位が TiO_2 の伝導帯よりも十分に高く、かつ HOMO のエネルギー準位が電解液内のレドックス種の酸化還元電位よりも低い事などが挙げられる。

色素が持つカルボキシル基($-\text{COOH}$)が TiO_2 粒子の水酸基($-\text{OH}$)とエステル結合を形成することにより、色素は TiO_2 表面に単一層で固定される。これにより Ru 増感色素から TiO_2 への電子移動が効率的に行われる。

電解液

電解液は、溶媒、酸化還元種、添加剤から構成される。対極からの電子を光によって酸化した色素へ受け渡す役割を持っている。一般的にレドックス種には I_2 及び LiI が用いられる。近年ではコバルト錯体を用いた電解液において 12%を超える高い変換効率が達成されており、盛んに研究が行われている^{43),44)}。アセトニトリルなどの揮発性有機溶媒を使用しているため、溶媒が揮発し電池の性能が低下してしまう。これらの問題を解決するために、高沸点溶媒の使用や、液体電解液の代替としてゲル化剤を用いた擬固体化⁴⁶⁾⁻⁴⁸⁾や固体化⁴⁹⁾⁻⁵⁴⁾が研究されている。

ギャップ材料

向い合せに配置した光電極と対極の短絡防止のため、電極間にギャップを設ける必要がある。ギャップ材料は短絡防止の他に電解液の封止も兼ねている。材料の条件として、耐薬品性や温度変化に耐性があり機密性が高いことなどが挙げられる。

カソード(対極)

対極材料として、酸化還元種に対する還元能力の高さ・高導電性が必要になる。この条件を満たす材料として白金担持導電基板がある。通常、高導電性を得るために、透明導電膜基板上などに白金をスパッタまたは蒸着したものを用いる。 Pt 代替対極として、カーボン対極、酸化物対極、有機系ポリマー系対極などの研究も行われている。

2.3 色素増感太陽電池のメカニズム

色素増感太陽電池は、光照射による pn 接合界面での電荷分離という光導電効果を利用した Si 型太陽電池とはそのメカニズムが大きく異なる。色素増感太陽電池の動作原理には、発電に有効な正反応電子移動過程と電池の性能を低下させる逆反応電子移動過程が含まれている。ここでは色素増感太陽電池で主に用いられているチタニア電極、白金対極、ヨウ素電解液を例に、正反応電子移動過程及び逆反応電子移動過程について説明する。

2.3.1 正電子移動

図 2.2 に正反応課程の電子移動を模式的に示す。また、下記の①から⑥に色素増感太陽電池内の光電変換原理における正反応課程を示す。

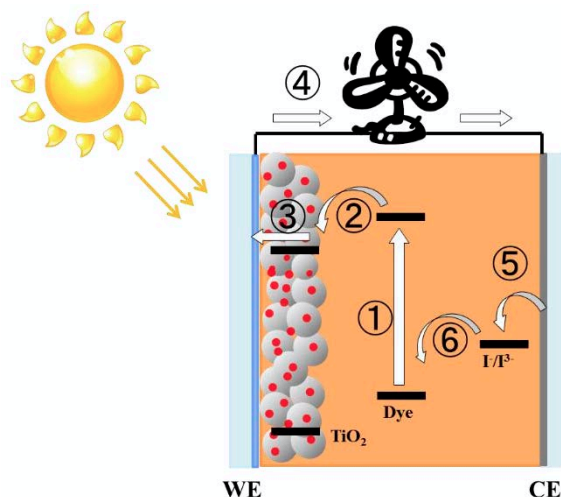


図 2.2 色素増感太陽電池の正電子移動

- ① 色素が光エネルギーを吸収し、電子が基底状態から励起状態へ遷移する。
- ② 励起された電子がチタニアに注入される。色素は基底状態へ戻り酸化体となる。
- ③ 電子がチタニアから透明導電膜へ移動する。
- ④ 電子が透明導電膜から外部回路を経由して白金対極へ移動する。
- ⑤ 電解液中の I₃⁻が白金対極より電子を受け取り、I⁻となって拡散する。



- ⑥ 酸化体となった色素が作用電極付近の I⁻から電子を受け取り還元される。

I⁻は参加され I₃⁻となって拡散する。



このように酸化還元種を含む電解液を介して電子がサイクルすることで発電を行っている。

2.3.2 逆電子移動

図 2.3 に色素増感太陽電池の逆反応課程を示す。これは、前述の正反応と逆方向に電子が移動する反応であり、色素増感太陽電池の性能を低下させるものである。逆反応の電子移動は主に以下の 4 つが挙げられる。

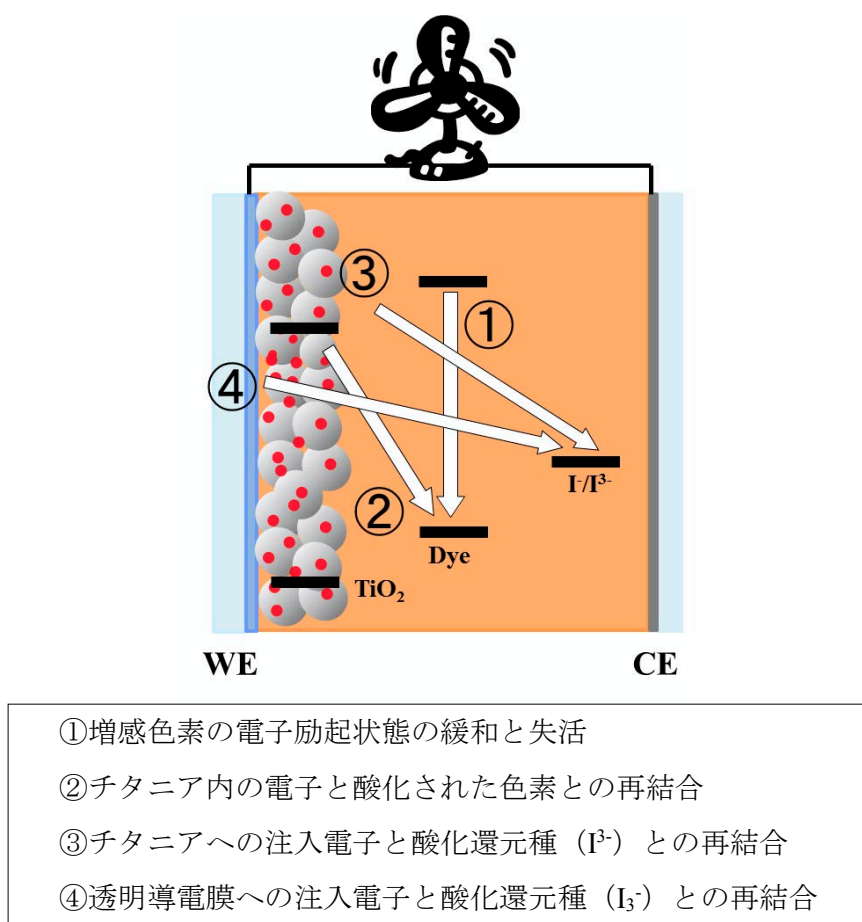


図 2.3 色素増感太陽電池の逆電子移動

Hagfeldt らはこれらの反応を速度論的に考察しており、色素からチタニアへの電子注入は $10^{10} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ で、酸化チタン中の電子の酸化色素との再結合は 10^6 s^{-1} で起こることが報告されている。^{24),26)} また、色素増感太陽電池において取り出すことの出来る最大起電力は、チタニアのフェルミ準位と酸化還元種の酸化還元準位の差である。 I^-/I_3^- を酸化還元対とした場合、得られる理論上の最大起電力は 0.9V 程度と見積もられている。^{24),26)}

第3章 測定方法

3.1 太陽電池特性測定方法 ⁵⁵⁾⁻⁶¹⁾

3.1.1 I-V 特性評価

本色素増感太陽電池に擬似太陽光（AM1.5=100 mW/cm²）を照射し，電池内で発生している電圧と逆極性の電圧を任意の時間で変化させながら連続的に印加することで図 3.1 に示すような電流－電圧曲線を得ることができる．

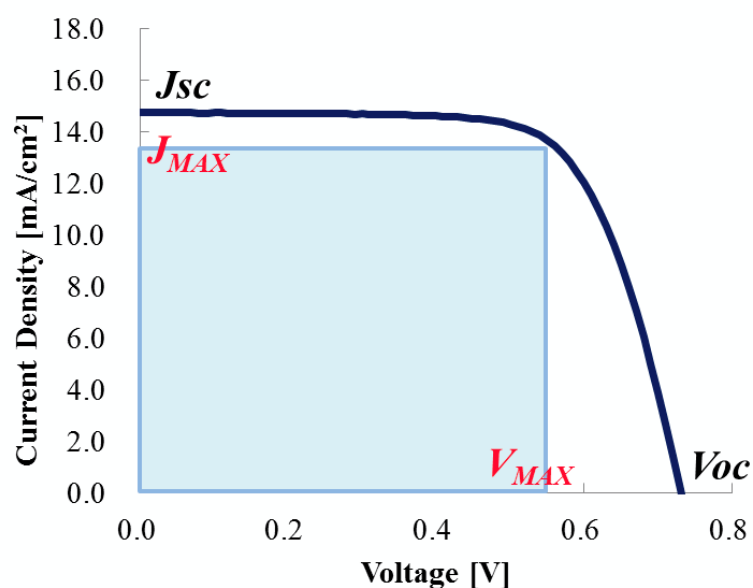


図 3.1 電流-電圧曲線(I-V 特性曲線)

電池内に発生している電圧値と印加している逆極性の電圧値が同等になったとき，発生電流が 0 mA となる．このときの印加電圧の絶対値を開放端電圧（Open Circuit Voltage : Voc）と呼ぶ．また，印加電圧 が 0 V の時に電池内で発生している発生電流も最大となる．このときの電流密度を短絡電流密度（Short Circuit Current Density : Jsc）と呼ぶ．得られた電流－電圧曲線から曲線因子であるフィルファクター（FF）を算出することができる．式 3.1 に FF の算出式を示す．

$$FF = \frac{I_{MAX} \times V_{MAX}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{式 3.1}$$

また，変換効率 η は最大出力の値を受光パワー(太陽光の放射強度 $E=1 \text{ kW/m}^2$ ・ 太陽光受光面積 A)で割って百分率で表したものである．最大出力は電流－電圧曲線に内接

する長方形の面積 ($J_{MAX} \times V_{MAX}$) である。最大出力電力と面積 $J_{MAX} \times V_{MAX}$ の比を曲線因子 FF で表すことができるので、式 3.2 より変換効率を計算することが可能である。

$$\eta[\%] = Voc \cdot Jsc \cdot FF \quad \text{式 3.2}$$

3.1.2 暗電流(DARK)測定

暗電流とは、酸化物半導体に注入された電子が、色素や電解質のレドックス酸化体と再結合する現象のことである。光が太陽電池の光電極に照射されていない条件下で本来発生する電圧の逆バイアス電圧を印加する。この際、逆バイアス電圧が、ある一定の状態より過剰にセルに印加されると漏れ電流が発生し、それと同時に太陽電池内では作用電極側から電子が注入される。

透明導電成基板に塗布された酸化半導体のネッキングや界面の接触等が不安定な場合や、酸化半導体の色素吸着が不十分な状態、色素周辺にレドックス酸化体が多数存在する状態などに逆電子移動は発生する。

太陽電池の性能を評価する際には、いかにこの逆反応の電子流出を抑えるかが重要となってくる。

3.1.3 IPCE 測定 (Incident Photon to Current Efficiency)

IPCE (Incident Photon to Current Efficiency : 量子効率) とはある波長で入射した光子が電子へ変換され外部に取り出された割合を表したものである。以下にIPCE の導出式を示す。

$$IPCE = 1240 \times \frac{I_{sc}}{\lambda \phi} \quad \text{式3.3}$$

λ : 光の波長 (nm) ϕ : 入射光フラックス (W/cm^2)

測定には単色光用キセノンランプを使用し、多重回折格子利用して照射する光の波長を連続的に変化させて太陽電池の起電力を測定する。照射光の各波長の光電変換率を知ることができるため、太陽電池の各波長に対する特性を確認することができる。

3.2 拡散係数測定装置

図 3.2 に拡散係数測定装置の概略図を示す.

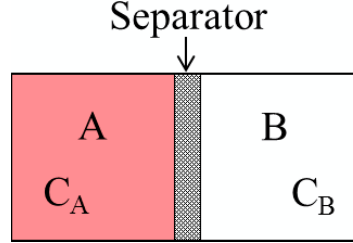


図 3.2 拡散係数測定装置の概略図

2つのチャンバーの中央を多孔質チタニアセパレータで区切り、左右をそれぞれチャンバーA、チャンバーBとする。チャンバーAに拡散分子を添加し、多孔質セパレータを介して容器Bへ拡散する様子を測定する。各容器内の溶液は攪拌により常に均一であり、初期濃度を C_A 、 C_B として $C_A > C_B$ の場合を考える。時間の経過に伴い拡散現象が起こることによって濃度が変化するとき、チャンバーAの分子は多孔質セパレータを通過してチャンバーBへと移動する。分子が多孔質チタニアセパレータ内を通過する実際の距離 L は、セパレータの膜厚 δ と屈曲係数 τ を掛け合わせたものである。

$$L = \tau \delta \quad (\tau > 1) \quad [\text{cm}] \quad \text{式 3.4}$$

また、拡散分子の移動可能面積 S_a はチャンバーAとチャンバーBが接している部分であり、接している断面積 S にメッシュ開孔率 ε_M とチタニア開孔率 ε_T を掛け合わせたものとなる。

$$S_a = \varepsilon_M \varepsilon_T S \quad [\text{cm}^2] \quad \text{式 3.5}$$

[ε_M : メッシュ開孔率($0 < \varepsilon < 1$)] ε_T : チタニア開孔率($0 < \varepsilon < 1$)]

単位時間当たりにチャンバーAからチャンバーBへ拡散する分子の量 N は、移動可能面積 $\varepsilon_M \varepsilon_T S$ 、拡散係数 D 、濃度勾配に依存して増加する。

$$\overline{N} = \varepsilon_M \varepsilon_T S D \frac{C_A - C_B}{\tau \delta} \quad [\text{mol/s}] \quad \text{式 3.6}$$

時刻 $t \rightarrow t + dt$ の間に、チャンバーAの濃度が $C_{Az} \rightarrow C_A + dC_A$ 、チャンバーBの濃度が $C_B \rightarrow C_B + dC_B$ に変化したとする。時間 dt 間にセパレータを通過してチャンバーBに移動した量 V_1 は、式 3.1 より、

$$V_1 = \overline{N_A} dt [\text{mol}] \quad \text{式 3.7}$$

よってチャンバーA で時間 dt 間に減少した量 V_2 は,

$$V_2 = -V_A dC_A [\text{mol}] \quad \text{式 3.8}$$

チャンバーB で時間 dt 間に増加した量 V_3 は,

$$V_3 = V_B dC_B [\text{mol}] \quad \text{式 3.9}$$

また, チャンバーA の体積 V_A とチャンバーB の体積 V_B が等しい場合 $C_A = C_B$ となる. 式 3.8, 3.9 より, $V_A = V_B = V$ とおくと,

$$d(C_A - C_B) = 2dC [\text{mol}] \quad \text{式 3.10}$$

$$\varepsilon_M \varepsilon_T S D \frac{C_A - C_B}{\tau \delta} dt = -V dC [\text{mol}] \quad \text{式 3.11}$$

式 3.10 より, $\frac{d(C_A - C_B)}{2} = dC$ を式 3.5 に代入

$$\varepsilon_M \varepsilon_T S D \frac{C_A - C_B}{\tau \delta} dt = -\frac{d(C_A - C_B)V}{2} dC \quad \text{式 3.12}$$

$t = 0$ のとき $C_A = C_{A0}$, $C_B = C_{B0}$

$$-\int_{t=0}^{t=t} \frac{d(C_{A0} - C_{B0})}{C_A - C_B} = \frac{2\varepsilon_M \varepsilon_T S}{\tau \delta V} D \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{d(C_{A0} - C_{B0})}{C_A - C_B} = \frac{2\varepsilon_M \varepsilon_T S}{\tau \delta V} Dt \quad \text{式 3.13}$$

まず, 上記の理論⁶²⁾より算出式が成り立たせるために, チャンバーA, B の体積は同じにする必要がある. 次に, 溶液中の分子が濃度勾配に従って低濃度側へ移動する際, チャンバー内の溶液濃度が不均一になることで分子の拡散挙動に影響を与えるため, 十分に攪拌を行わなければならない. しかし, 攪拌速度が速すぎると拡散測定に影響を及ぼすことが予測されるため, 拡散係数が安定する最適な攪拌速度を探る必要がある. また, 攪拌によって流体がセパレータへ直接流れ込むのを防ぐため, 容器はト型の形状となっている.

濃度の検出は可視紫外分光光度計を使用し、液送ポンプとフローセルを用いた測定溶液の循環による連続定量を行った。

測定は、チタニアの光触媒効果による色素の分解を防ぐために遮光条件の下、恒温層で液温を 21℃に保ちながら行った。図 3.3 に拡散係数測定装置全体図を、図 3.4 に拡散係数測定装置写真を示す。

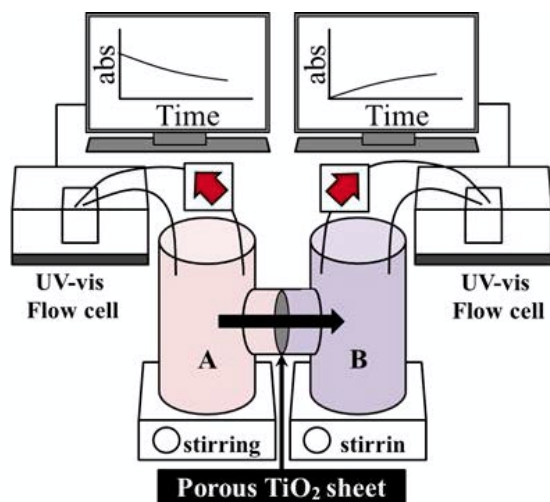


図 3.3 拡散係数測定装置全体図

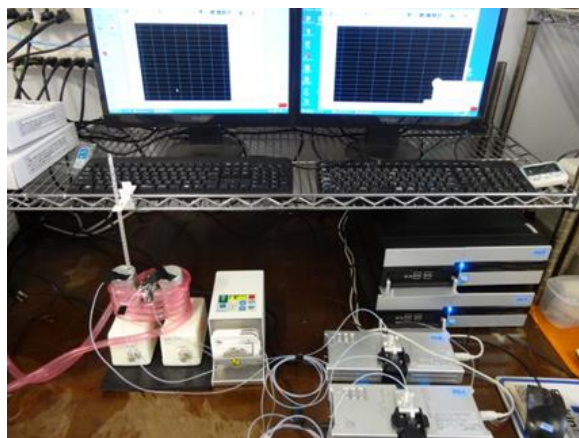


図 3.4 拡散係数測定装置写真

3.3 可視紫外分光光度計⁶³⁾⁻⁷²⁾

図 3.5 に示すように，強度 I_0 の単色光が物質層を透過して強度 I になったとき，透過率（ T ）および吸収度（ A ）は以下の式で表わされることが知られている（ランベルト・ベールの法則）．

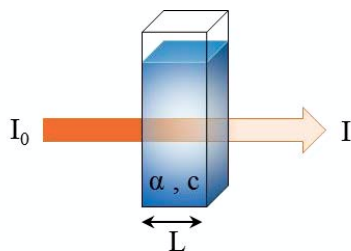


図 3.5 UV-vis スペクトル測定の様式図

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{式 3.14}$$

T ：透過度， I_0 ：媒体に入射前の光の強度， I ：媒体を透過後の光の強度

$$A = \log T = \log \frac{I}{I_0} = -\alpha L = -\epsilon c l \quad \text{式 3.15}$$

A ：吸光度， α ：吸収係数， ϵ ：モル吸光係数 [$L / (\text{mol} \cdot \text{cm})$]

C ：媒質のモル濃度 [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]， l ：光路長 [cm]

既知濃度の溶液を作製して，その吸光度を知ることで，吸光度から濃度に変換することができる．本実験では，連続的に左右のチャンバー内の濃度を知るために可視紫外分光光度計を用いた．

3.4 チタニア内での見かけの拡散係数測定

拡散係数は溶液中で分子が拡散する速度を定量化したものであり、溶液の粘性、温度、拡散分子の形状によって大きく異なる。以下にその関係式を示す。

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{【cm}^2/\text{s} \text{】} \quad \text{式 3.16}$$

D : 拡散係数 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], K_B : ボルツマン係数 [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$],

T : 溶質の温度 [K], η : 溶質の粘度 [cP], r : 拡散分子径 [cm]

本実験では、チタニアナノポア内を通過する分子の拡散係数を測定した。チタニア内に充たされている溶液中を拡散する分子は、溶液中の拡散と同様に温度や粘度及び分子径に依存する。さらに、拡散分子はチタニア内を衝突しながら拡散していくため、同じ距離進むには溶液バルク中の拡散時間よりも時間がかかる。ナノポア内の拡散係数を算出する際、チタニアの形状に関するパラメータ (ϵ_T, τ) を入力する必要がある。本実験では、チタニア形状を無視したときの拡散係数を「見かけの拡散係数」として算出した。これは、前節で導きだした式 3.13 のチタニアによる形状パラメータ (ϵ_T, τ) を 1 とすることで算出した (式 3.17)。図 3.6 に拡散係数算出方法の違いを示す。

$$\ln \frac{C_{A0} - C_{B0}}{C_A - C_B} = \frac{2\epsilon_M S}{\delta V} Dt \quad \text{式 3.17}$$

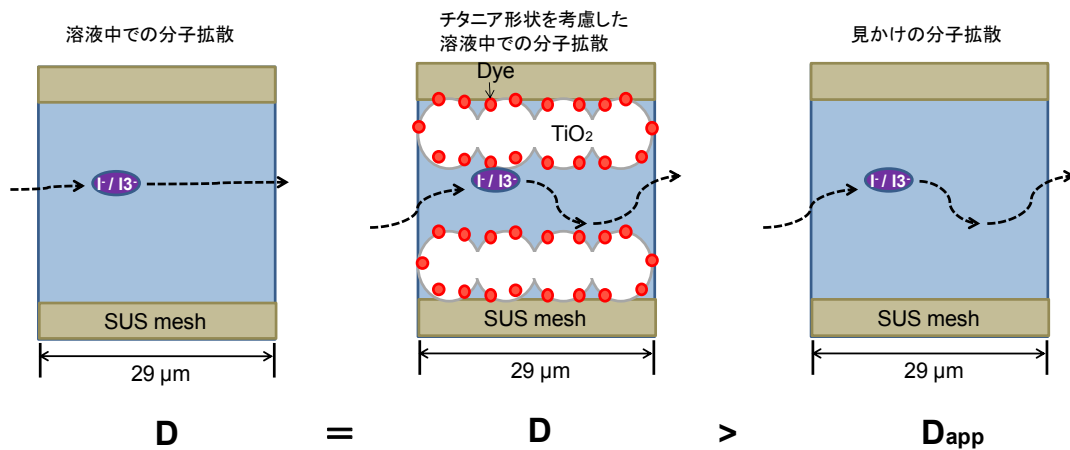


図 3.6 拡散係数算出方法の違い

拡散係数測定を行う際、初めに酸化還元種を拡散させた際のチャンバー内濃度の経時変化を測定する．図 3.7 に測定結果例を示す．

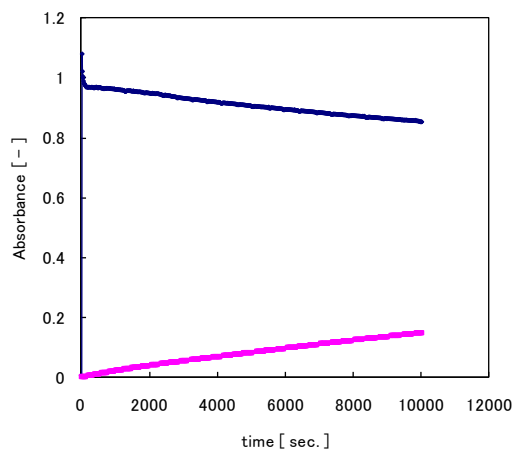


図 3.7 ヨウ素濃度の経時変化測定結果

青色の実線はチャンバーA の溶液濃度，桃色の濃度変化とそれに要した時間をみることができる．続いて，濃度変化の結果および式 3.17 より，見かけの拡散係数を算出した．次に，濃度の経時測定結果と式 3.17 より，見かけの拡散係数を算出する．縦軸に式 3.17 の左辺を，横軸に時間をとった場合，装置係数と拡散係数の積を傾きとして求めた．(図 3.8)

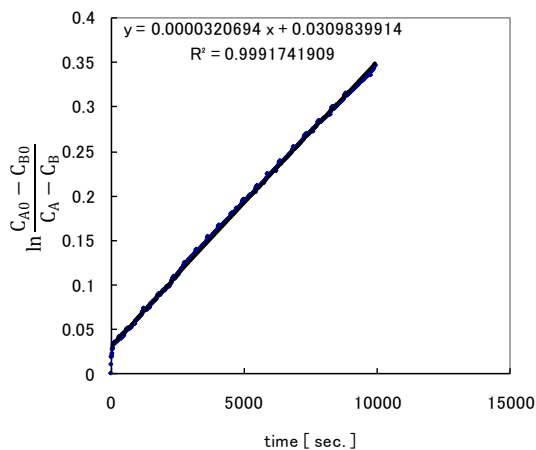


図 3.8 時間-濃度変化量プロット

この傾きと装置係数を式 3.18 に代入し，見かけの拡散係数値 D_{app} を得た．

$$\frac{2\varepsilon_M S}{\delta V} D = D_{app} \quad \text{式 3.18}$$

第4章 色素増感太陽電池特性評価

4.1 色素増感太陽電池作製方法

以下に、図 4.1 に示す本研究における色素増感太陽電池セルの作製手順を記載する。

①洗浄

FTO ガラス表面に付着している有機物を分解するために洗浄を行った。FTO (Fluorine-doped tin oxide) 透明導電膜基板ガラスを中性洗剤(SCAT 20X-N, 第一工業製薬株式会社)で15分程度超音波洗浄, アセトン溶液(Wako Pure Chemical Industries, Ltd)で15分程度超音波洗浄, 蒸留水(Wako Pure Chemical Industries, Ltd)で15分程度超音波で洗浄後, プラズマ洗浄機でFTO ガラス表面を洗浄した。プラズマを照射すると表面が親水化する²⁾。プラズマ洗浄は, 有機物分解と親水化を兼ねた。

②短絡防止層製膜 (コバルト電解液使用時のみ)

FTO (Fluorine-doped tin oxide) 透明導電膜基板にスプレー法を用いて Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate)を塗布し, 電気炉で 500℃, 30 分間焼成を行うことで短絡防止層を形成した。

その後, 四塩化チタン溶液中(TiCl_4 0.26g / H_2O 100ml)で基板を 70℃で1時間加熱し, さらに電気炉で 450℃30 分間焼成することにより表面処理を行った。

③チタニアペースト塗布・焼成

20 mm×5 mmのメタルマスクを用いて, FTO基板にチタニアペースト (Ti-Nanoxide D/SP, Solaronix) を塗布した。電気炉で焼成を行った。(450℃・30分)

④色素浸漬

TiO_2 電極を製膜した基板を各色素に浸漬させ, 色素吸着後リンスを行った。色素はルテニウム色素 (N3、N719、Z907、K19), インドリン色素 (D77, D102, D133, D149, D205, D358), オリゴチオフエン構造色素 (MK-1, MK-2, MK-75), ポルフィリン色素 (YD-o-C8) を用いた。ルテニウム色素は, インドリン色素, オリゴチオフエン構造色素はそれぞれ SOLARONIX, 三菱製紙, および綜研化学から購入し, 精製することなく使用した。ポルフィリン色素は Yingkou OPV Tech New Energy より購入し, 精製後使用した。浸漬時間はルテニウム色素を 24 時間, インドリン色素・オリゴチオフエン色素を 3 時間, ポルフィリン色素を 4 時間とした。浸漬後各色素溶媒で2回リンスを行いブローで乾燥させた。

⑤セル組み立て

スペーサ(Solaronix,25 μ m)を作用電極に設置し，110℃で加熱した白金対極を作用電極にのせ，ホットプレート上で圧着した。

⑥電解液注入，封止

ヨウ素電解液は I₂ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) : 50mM, LiI (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) : 500mM, turt-butylpyridine (Tokyo Chemical Industry): 580mM, 1-ethyl-3-methy limidazolium dicyanoimide:600mM をアセトニトリル溶媒に溶かし作製した．コバルト電解液は Co(bpy)₂(PF₆)₃ : 220 mM、Co(bpy)₂(PF₆)₃ : 33 mM、LiClO₄ : 100 mM、4-tert-Butylpyridine : 200 mM をアセトニトリル溶媒に溶かし作製した^{28), 29)}．図 4.2 に Co(bpy)₃(PF₆)₂, Co(bpy)₃(PF₆)₃ の構造を示す。

電解液をセル内に注入し，UV 硬化樹脂で封止した。

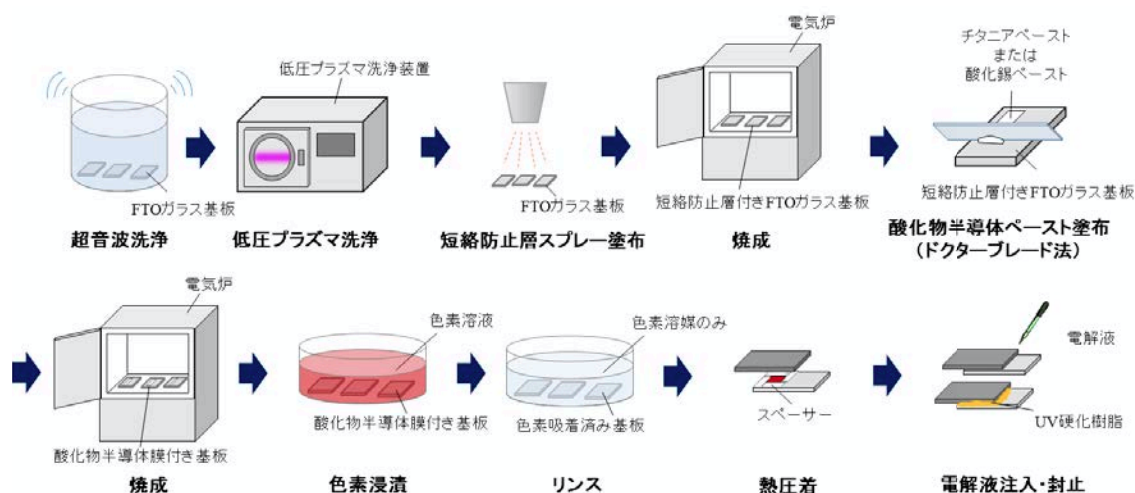


図 4.1 色素増感太陽電池セルの作成手順

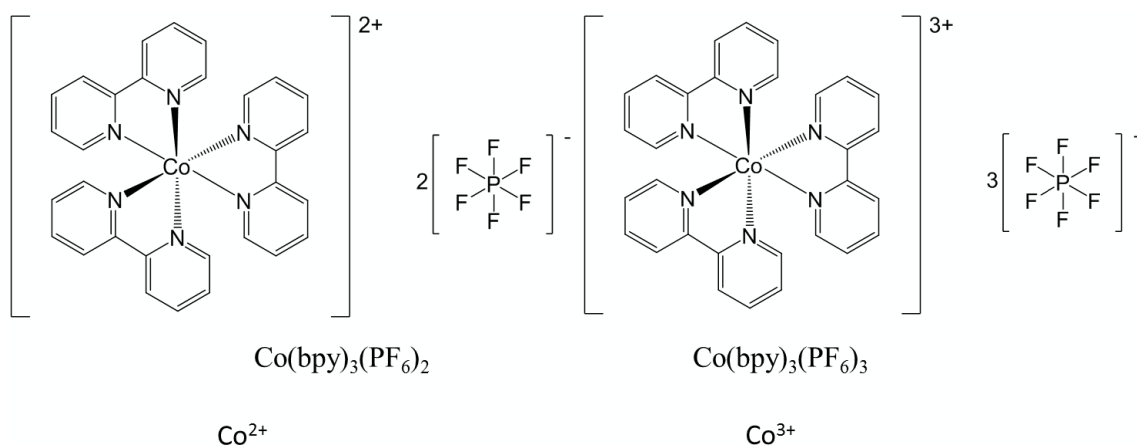


図 4.2 コバルト錯体構造

4.2 ナノポーラスセパレータ作製方法

一般的に、色素増感太陽電池用の TiO_2 層はガラス基板などの上に多孔質のチタニアペーストを塗布・焼成することで成膜している。 TiO_2 は粉体のため、セパレータとして本実験で使えるように自立させる必要がある。そのため、ステンレス製メッシュに TiO_2 ペーストを塗布・焼成しメッシュの孔を埋めることで TiO_2 を膜として自立させた。作製手順を図 4.3 に示す。

アセトンで洗浄したステンレスメッシュ（アサダメッシュ社，SUS304，膜厚29 μm 、開孔率25%）をガラス基板上にカプトンテープで固定し、 TiO_2 ペースト (Solaronix 社 D/sp ペースト) をドクターブレード法により塗布した。従来は TiO_2 の膜厚をもたせるためにマスクなどによる段差をつけた上で塗布を行うが、本実験では算出式の都合上 TiO_2 の詰まっている部分はメッシュの孔の部分のみとしなければならない。そこで、マスクを用いずにメッシュ表面に直接塗布を行った。 TiO_2 ペーストを塗布したメッシュを電気炉で 450°C 、30 min の条件で焼成した。 TiO_2 ペーストの塗布，焼成をメッシュの表，裏交互に2回ずつ行い，色素に浸漬させたものをセパレータとして用いた。

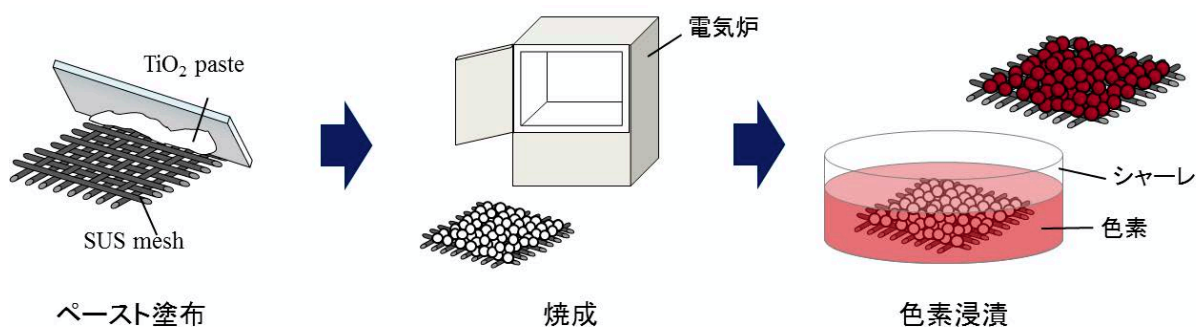


図4.3 セパレータ作成手順

4.3 色素

4.3.1 ルテニウム色素

図 4.4 に本研究で使用した色素の構造を示す。ルテニウム錯体は、300~800 nm までの可視光を広く吸収できる、光励起寿命が長い、光励起後の電子移動過程において生じるルテニウム酸化種が安定であるなどの特徴を有する。代表的な色素として N719, N749 (Black Dye), Z907 が挙げられる。特に、N719 や N749 色素⁷³⁾⁻⁷⁵⁾は各研究機関より 10% 以上の高い変換効率が報告されている。Z907 は耐久性に優れており、光照射下で 1000 時間経過しても効率低下が起きなかったことが報告されている^{76),77)}。

色素吸着は t-ブチルアルコール (t-BuOH) とアセトニトリルの混合溶媒 (体積比 1 : 1) を溶媒として用い、濃度を 0.3 mM として行った。N749 (Black dye) は他のルテニウム色素と基本構造が異なるため本研究では除外した。

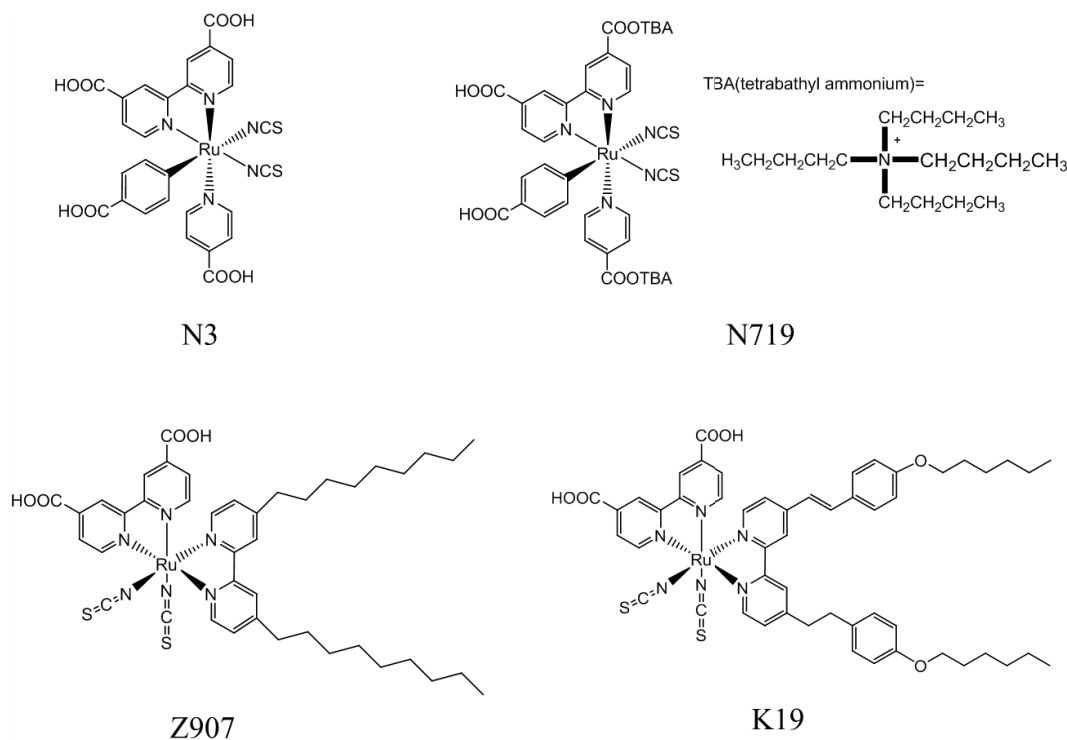


図 4.3 ルテニウム色素構造

4.3.2 インドリン色素

図 4.5 に本研究で使用したインドリン増感色素の構造を示す⁷⁸⁾⁻⁸²⁾. D77, D102 は赤色, D131 は黄色で, 有機色素特有の鮮やかな色調を示す. D149, D205, D358 は赤紫色で高い変換効率を有しており, 特に D205 は 9.5%の変換効率を達成している⁸²⁾.

色素吸着は *t*-ブチルアルコール (*t*-BuOH) とアセトニトリルを体積比 1 : 1 で混合した溶媒を用い, 濃度を 0.5 mM として行った. また, 会合防止剤としてケノデオキシコール酸 (Chenodeoxycholic acid : CDCA) を添加した.

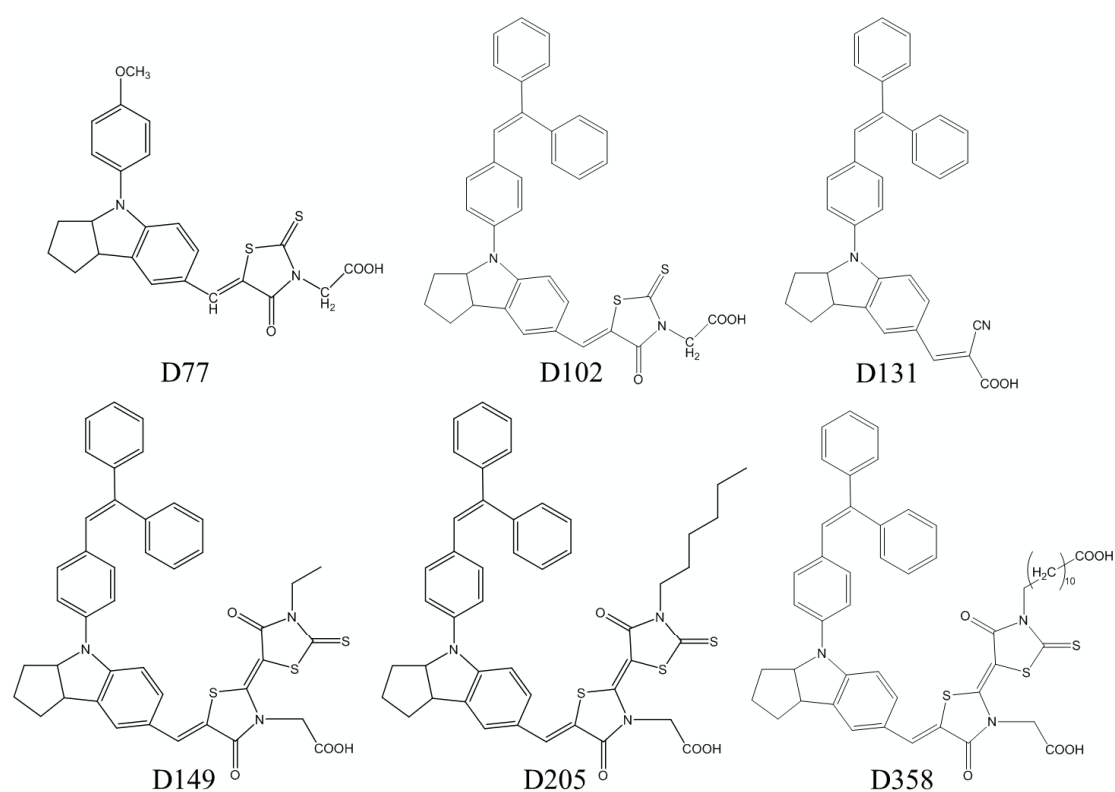


図 4.5 インドリン色素構造

4.3.3 オリゴチオフエン構造色素

図 4.6 に本研究で使用したオリゴチオフエン構造を有する有機色素の構造を示す．電子供与性部位であるカルバゾール骨格と電子吸引性部位であるシアノアクリル酸基をオリゴチオフエン骨格で結合し， π 電子共役系を拡張した構造を有している．このようなドナー・アクセプター構造により，可視光領域を中心に分子内の π - π^* 遷移による強い吸収を示す．

オリゴチオフエン骨格を有することで可視光照射下において安定となり，長鎖アルキル基であるヘキシル基を有することで会合体形成を抑制する効果を持つ⁸³⁾⁻⁸⁷⁾．色素吸着はトルエンを溶媒として用い，濃度を 0.3 mM として行った．また，会合防止剤としてケノデオキシコール酸（Chenodeoxycholic acid : CDCA）を添加した．

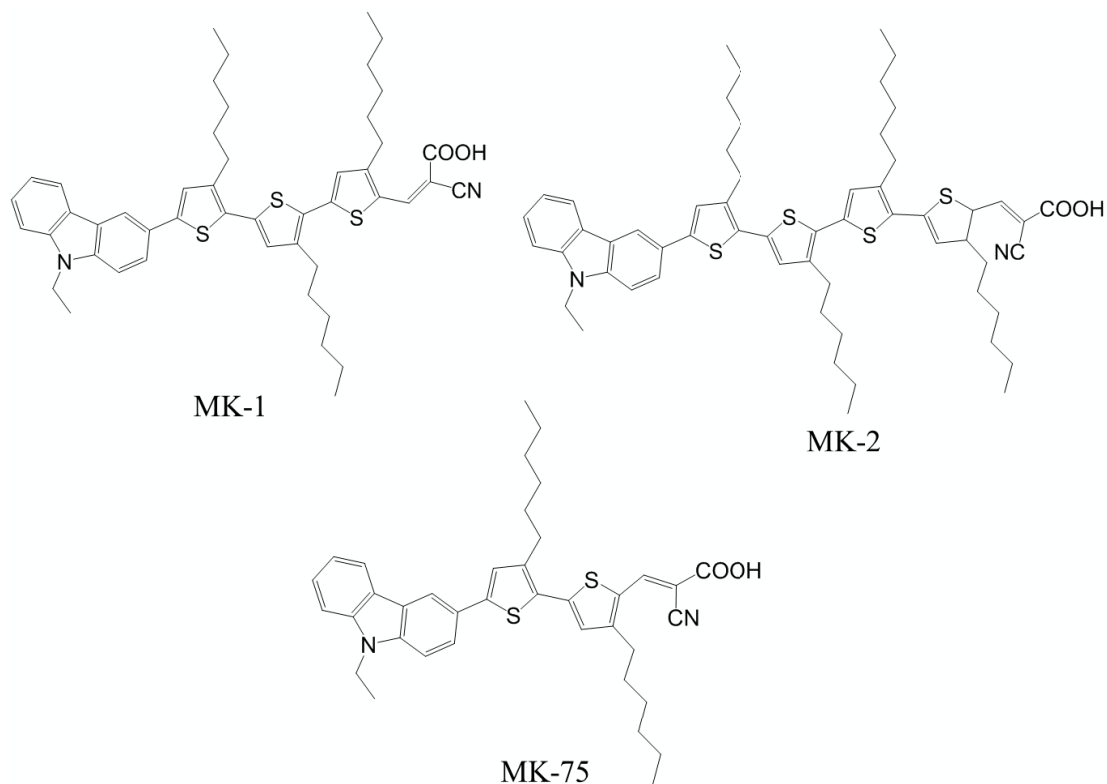


図 4.6 オリゴチオフエン構造色素

4.3.4 ポルフィリン色素

図 4.7 に YD-o-C8 の構造を示す. ポルフィリン色素^{88)・90)}は 400 ~500 nm 付近にソーレー帯 (Soret band), 500~700 nm 付近に Q 帯と呼ばれる吸収帯を持つ. ソーレー帯の吸光係数は非常に高く, 理論値の 100%に近い量子収集率を示す. YD-o-C8 はコバルト電解液を用いた TiO₂-DSC で 11.9%の高い変換効率を達成している.

色素吸着はエタノールを溶媒として用い, 濃度を 0.25 mM として行った. また, 会合防止剤としてケノデオキシコール酸 (Chenodeoxycholic acid : CDCA) を添加した.

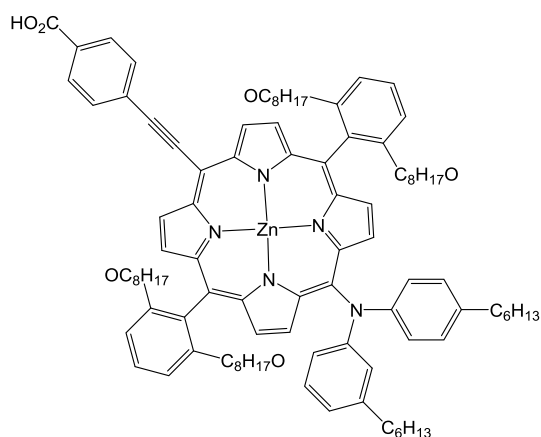


図 4.7 ポルフィリン色素 (YD-o-C8)

4.4 測定条件・サンプル条件

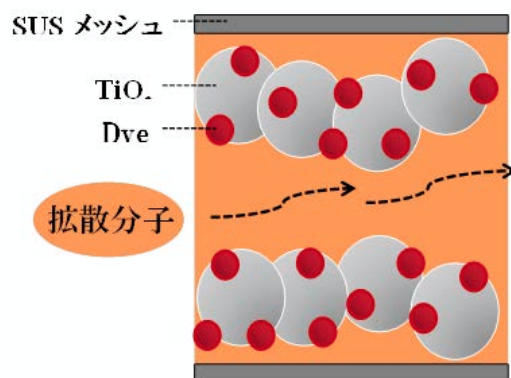


図 4.7 ナノポア内拡散モデル図

図 4.7 にナノポア内拡散のモデル図を示す.

拡散分子である酸化還元種に I_3^- として I_2 と LiI を混合したものを, Co^{3+} として $Co(bpy)_3(PF_6)_3$ を用いた. 酸化還元種はアセトニトリル溶媒に溶解させ, ヨウ素及びそのイオンは初期濃度 0.53 mM , コバルトイオンは初期濃度 50 mM で拡散させた. 嵩高さが同程度のルテニウム色素, インドリン色素, オリゴチオフェン構造色素, ポルフィリン色素を吸着させたセパレータ内にヨウ素イオンとコバルトイオンの酸化還元種を拡散させ, ポーラスチタニア内壁の吸着色素によって酸化還元種の挙動がどのように変化するのか観察した. 測定中の温度は 21°C に固定して実験を行った.

5 章 電解液の拡散係数と太陽電池特性の関係

5.1 チタニアナノポア内における電解液の拡散速度と V_{oc} の関係

5.1.1 色素構造が電荷再結合に依存する場合

まず，電荷再結合の起こりやすさが色素構造に依存する場合を考える．図 5.1 a は色素を吸着させたチタニアナノポアと酸化還元種との距離が大きい場合を示す．このとき色素と酸化還元種は十分に距離が離れているので影響はほとんどないと言える．図 5.1 b はチタニアナノポアから距離があり，色素付近を酸化還元種が通過する場合を示す．このとき，酸化還元種は色素の極性基によって影響を受ける．そのため拡散速度が変化し，電荷再結合の起こりやすさに影響を及ぼすと考えられる．図 5.2 c はチタニアナノポアと酸化還元種の距離が極端に近い場合を示す．このとき，酸化還元種はすぐに電子を受け取ってしまうため色素構造に依存しないと言える．そのため，本研究では図 5.1 b の場合を議論していく．

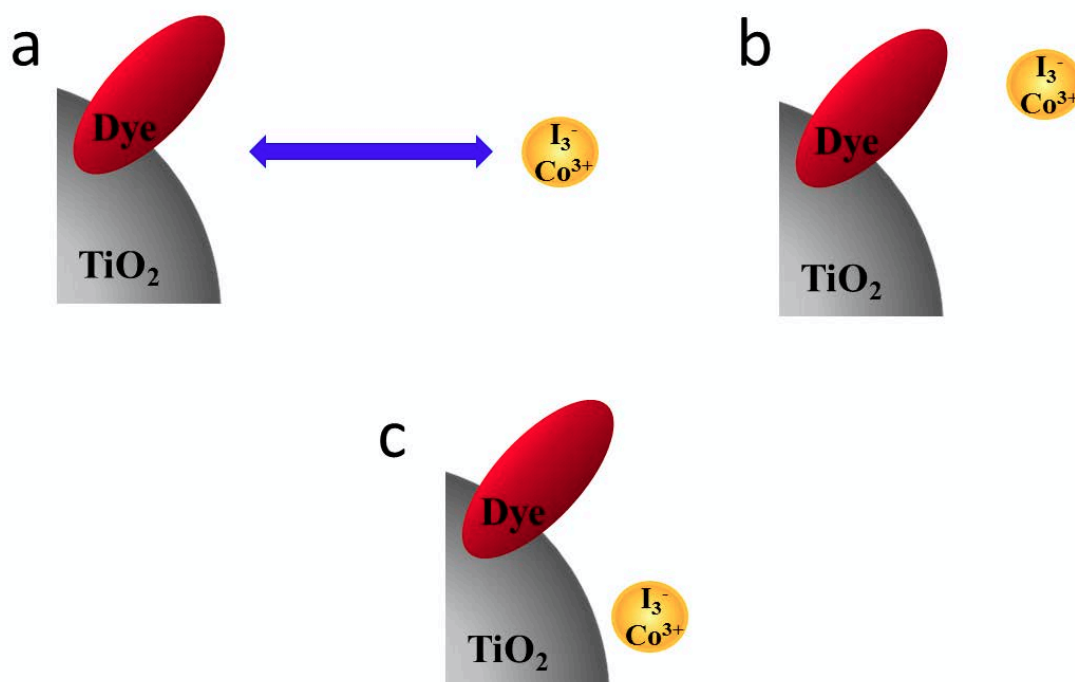


図 5.1 電荷再結合と色素構造の相互関係の有無

5.1.2 チタニアナノポア内における酸化還元種の拡散速度と V_{oc} の関係予想

チタニアナノポア内における拡散と V_{oc} の関係は 3 つのパターンに分類できると予想する．①～③のパターンを図 5.2 に示す．①は吸着色素と相互作用し，拡散が遅くなると考えられる．チタニア付近に酸化還元種がトラップするため電荷再結合により

V_{oc} が低下し、拡散が遅いほど V_{oc} が低くなる。②は吸着色素と相互作用し、チタニアから遠い位置に酸化還元種がトラップされることで拡散は遅くなると考える。しかし、チタニアと距離が離れているため電荷再結合が起きにくくなり、拡散は遅いが V_{oc} は低下しないと予想される。③は色素分子が小さいか表面被覆率が低い場合で、拡散速度は色素構造によって変化する。しかし、チタニア付近を酸化還元種が通過することで電荷再結合が起きやすくなり、ポア内拡散から予想されるよりも V_{oc} が低下すると考えられる。

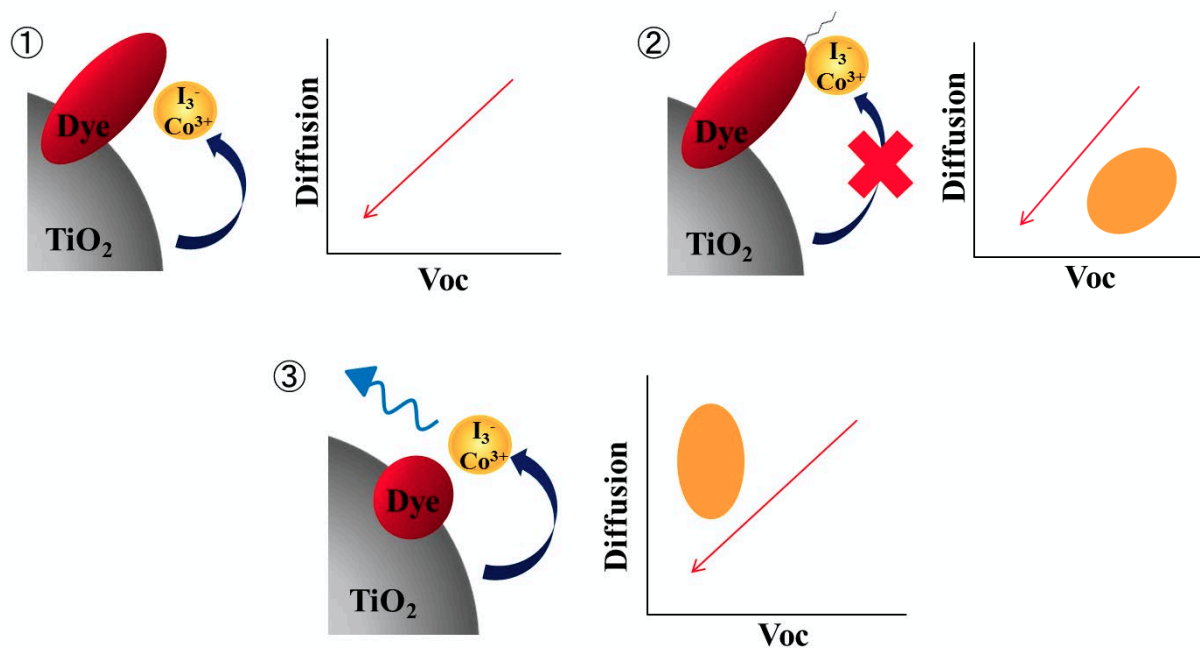


図 5.2 チタニアナノポア内における酸化還元種の拡散と V_{oc} の関係予想

5.2 チタニアナノポア内における I_3^- の拡散

図 5.2 に色素を吸着させたチタニアナノポア内での I_3^- の拡散速度と V_{oc} の相関図である．縦軸はナノポア内の拡散速度を，横軸は V_{oc} を示す．

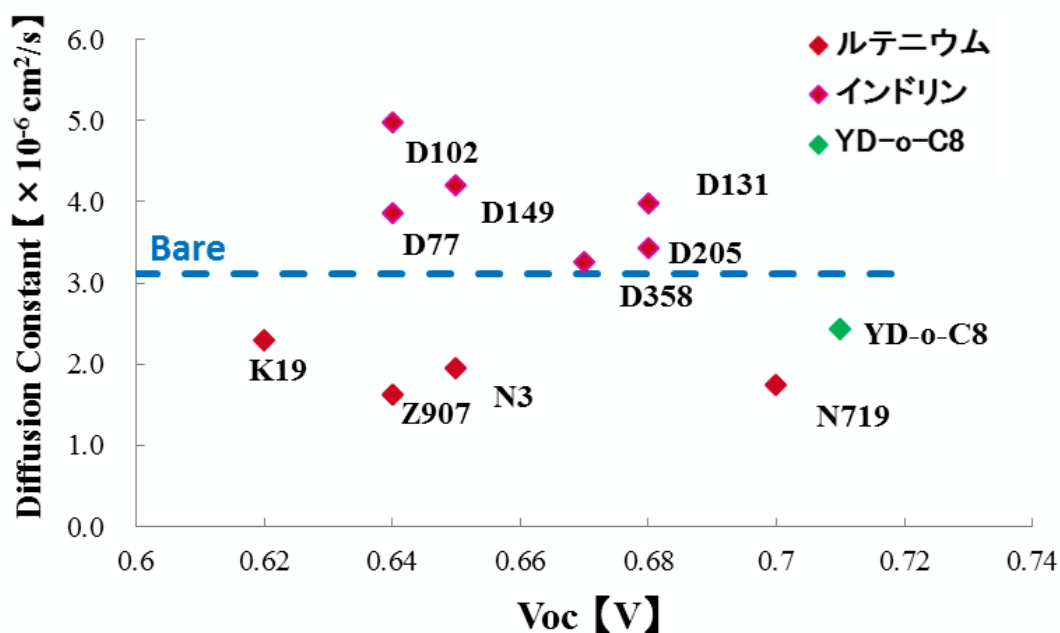


図 5.2 I_3^- の拡散速度と V_{oc} の相関図

点線が色素吸着を行っていないチタニアナノポア内の拡散速度を示す．色素によって拡散速度が大きく変化した．これは色素と酸化還元種が相互作用しているためと考えられる．また，色素によって V_{oc} も大きく変化していた．以下に色素構造の似たグループごとに詳しく考察を行う．

5.2.1 ルテニウム色素

ルテニウム色素及びヨウ素電解液を用いた TiO_2 -I-DSC の太陽電池特性を、表 5.1 及び図 5.3 に示す.

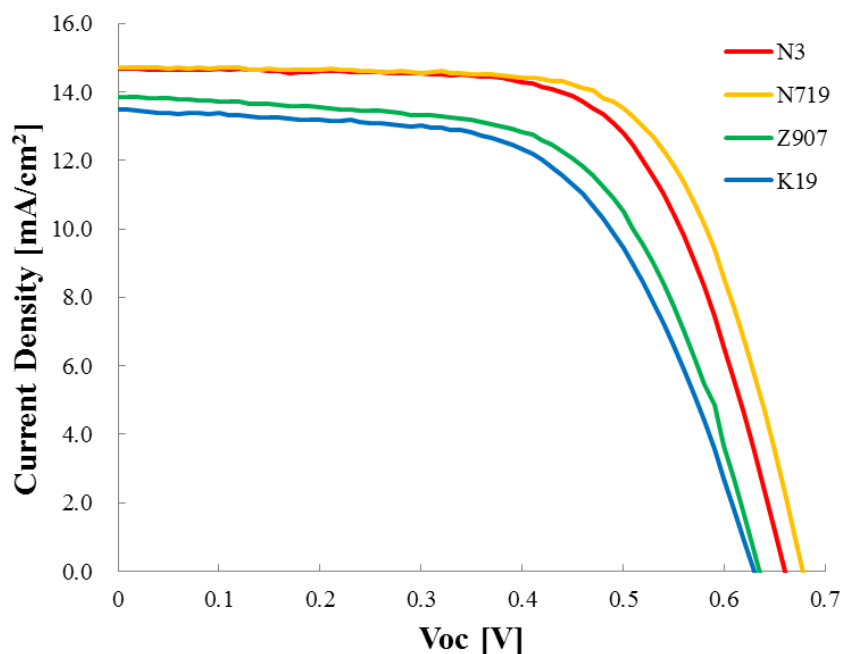


図 5.3 ルテニウム色素を用いた TiO_2 -I-DSC の I-V 特性

J_{sc} は N3, N719, Z907, K19 の順で N3 が一番大きく, K19 が一番小さかった. V_{oc} は N719, N3, Z907, K19 の順で N719 が一番大きく, K19 が一番小さかった. FF は N719, N3, Z907, K19 の順で N719 が一番大きく, K19 が一番小さかった. 効率は N719 が一番高かった.

表 5.1 ルテニウム色素を用いた TiO_2 -I-DSC の電池特性

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	Efficiency [%]
N3	14.67	0.66	0.66	6.42
N719	14.71	0.68	0.68	6.77
Z907	13.86	0.63	0.62	5.44
K19	13.49	0.63	0.60	5.09

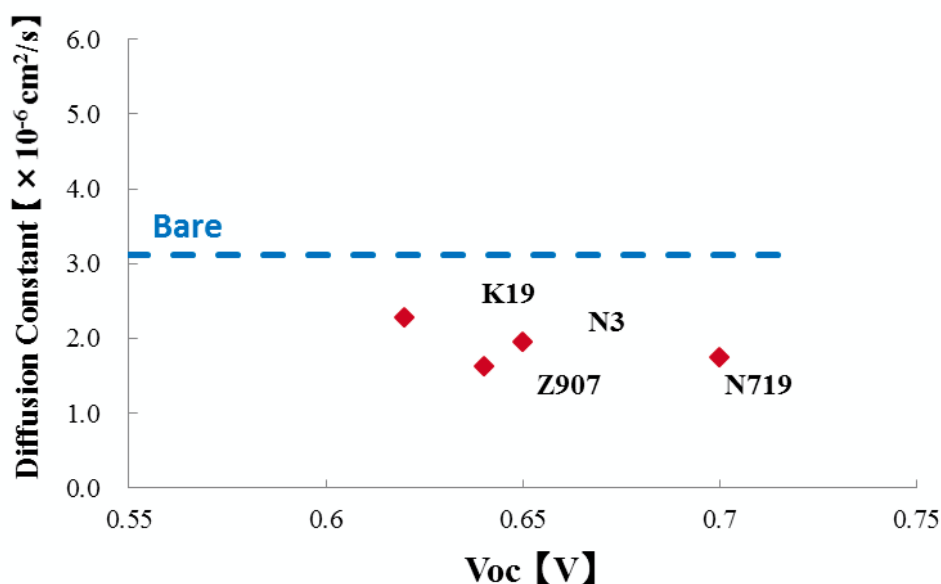


図 5.4 ルテニウム色素を担持したチタニアナノポア内での I_3^- の拡散速度と V_{oc} の相関性

図5.4にルテニウム色素を担持したチタニアナノポア内での I_3^- の拡散速度と V_{oc} の相関性を示す。点線が色素吸着を行っていないチタニアナノポア内の拡散速度を示す。 I_3^- の拡散係数はルテニウム色素を吸着させることにより低下した。ルテニウム色素と I_3^- との相互作用は極めて大きいと考えられる。嵩高くアルキル鎖の長い置換基のついたK19が吸着したナノポアの中で I_3^- の拡散速度が一番大きく、次いでN3であり、Z907とN719は同程度であった。コンパクトな構造であるN3の拡散が速いのは色素の吸着量が少なく、表面被服率が小さいため色素との相互作用が他の色素より小さくなったためであると考えられる。

また、図5.4より、チタニアナノポア内の拡散係数は大きいほど V_{oc} が小さい傾向が見られた。N719色素の拡散係数はZ907と同等にも関わらず電圧が高かった。これは、N719色素の立体的な構造により I_3^- がチタニアに近づけなかったためであると考えられる。 I_3^- の拡散係数が大きいほど V_{oc} が高いと予想をしていたが、実際は逆であった。ルテニウム色素を用いた TiO_2 -I-DSCにおいて、 V_{oc} の傾向は拡散速度ではなく色素構造によって説明できた。

5.2.2 インドリン色素

図 5.5 及び表 5.2 にインドリン色素を用いた TiO_2 -I-DSC の太陽電池特性を示す.

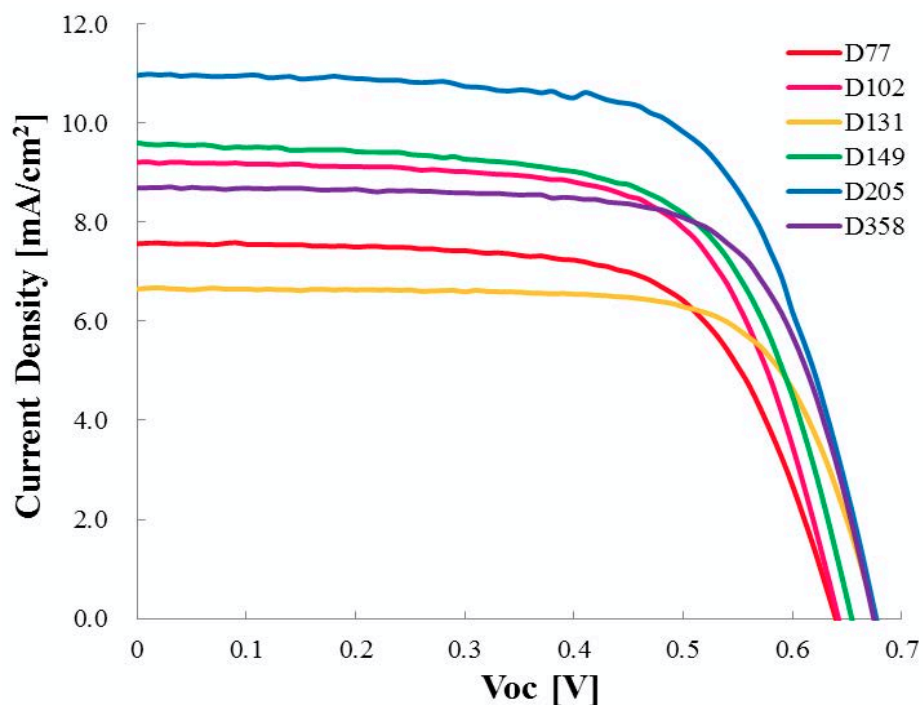


図 5.5 インドリン色素及びヨウ素電解液を用いた TiO_2 -DSC の I-V 特性

J_{sc} は D205, D149, D102, D358, D77, D131 の順で D205 が一番大きく, D131 が一番小さかった. V_{oc} は D205 と D131 が同様に大きく, 次いで D358, D149 で, D77, D102 が一番小さかった. FF は D131 が最も大きく, D358, 次いで D102, D149 が同様, 最も D205, D77 が同様に小さかった. 効率 は D205 が一番高かった.

表 5.2 ルテニウム色素及びヨウ素電解液を用いた TiO_2 -DSC の電池特性

	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	FF	Efficiency [%]
D77	7.56	0.64	0.66	3.22
D102	9.21	0.64	0.67	3.96
D131	6.65	0.68	0.72	3.24
D149	9.54	0.65	0.67	4.15
D205	10.96	0.68	0.66	4.93
D358	8.69	0.67	0.70	4.21

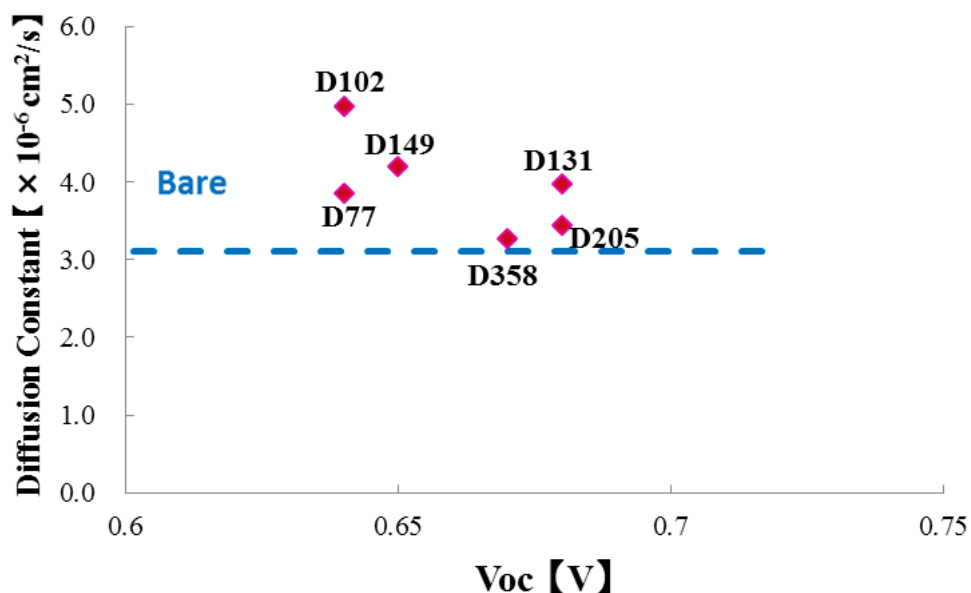


図
5.6

インドリン色素を担持したチタニアナノポア内での
I₃⁻の拡散速度と Voc の相関性

図 5.6 にインドリン色素を担持したチタニアナノポア内での I₃⁻の拡散速度と Voc の相関性を示す。点線が色素吸着を行っていないチタニアナノポア内の拡散速度を示す。I₃⁻の拡散係数はインドリン色素を吸着させることにより向上した。拡散速度は極性基の露出が少ない D102 が吸着したチタニアナノポアで I₃⁻の拡散速度が大きく、極性基の露出の多い D358 を吸着させた場合に I₃⁻の拡散が低下した。インドリン色素の場合、極性基が I₃⁻と相互作用することによりポア内拡散が低下した。また、チタニアナノポア内の拡散係数が遅いほど Voc は低いという傾向が得られた。インドリン色素が長鎖アルキル鎖を有している場合に高い Voc が得られており、I₃⁻がチタニア表面に近づくのを防止しているためと考えられる。最も長いアルキル鎖を持つ D358 の Voc が D205 より低いのは親水基である COOH を 2 箇所保持しているためであると考えられる。I₃⁻の拡散係数が大きいほど Voc が高い予想をしていたが、実際は逆であった。また、インドリン色素を用いた TiO₂-I-DSC において、Voc の傾向は拡散速度ではなく色素構造によって説明できた。

5.3 チタニアナノポア内における Co^{3+} の拡散

$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ のレドックスポテンシャルは I^-/I_3^- のレドックスポテンシャルよりも $0.1\text{--}0.2\text{ V}$ 深く、後者よりも高い V_{oc} を得ることができ、高効率化が可能である。しかし、 Co^{3+} 錯体は I_3^- に比較しイオン半径が大きく、特に拡散が遅くなり、効率が大きく低下する。

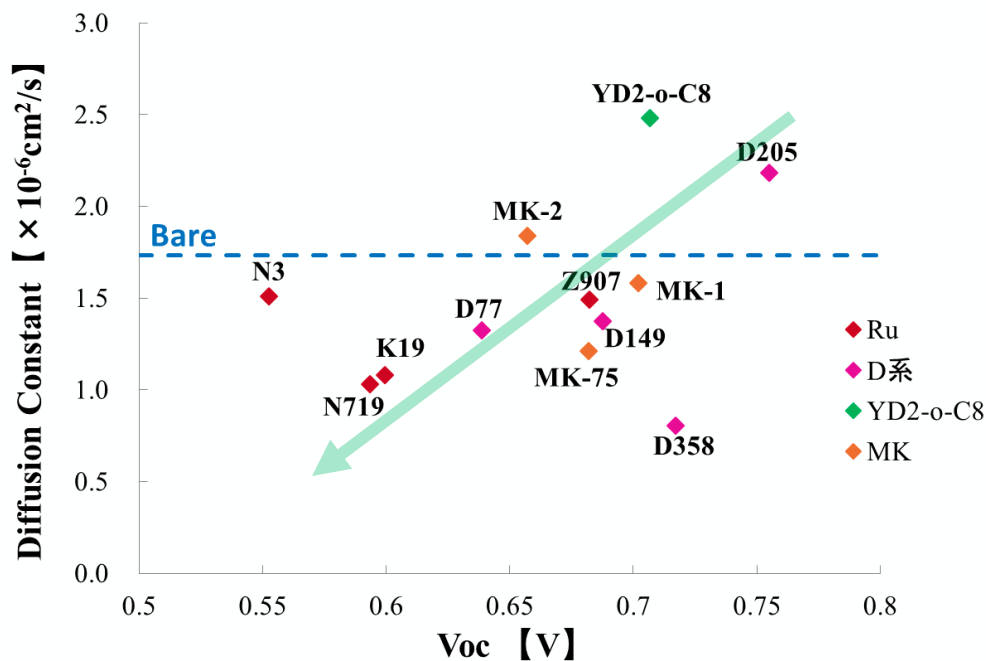


図5.7 色素を吸着させたチタニアナノポア内での Co^{3+} の拡散速度と V_{oc} の相関図

図5.7に色素を吸着させたチタニアナノポア内での Co^{3+} の拡散速度と V_{oc} の相関図である。縦軸はナノポア内の拡散速度を、横軸は V_{oc} を示す。点線が色素吸着を行っていないチタニアナノポア内の電解質拡散速度を示す。

色素によって拡散速度が大きく変化していた。これは色素と酸化還元種が相互作用していると言える。また、色素によって V_{oc} も大きく変化していた。N3, D358は外れているが、全体的な傾向として電解質の拡散速度が速くなるほど電圧が向上していた。以下に色素構造の似たグループごとに詳しく考察を行っていく。

5.3.1 ルテニウム色素

図5.8及び表5.1にルテニウム色素・コバルト電解液を用いたTiO₂-Co-DSCの太陽電池特性を示す.

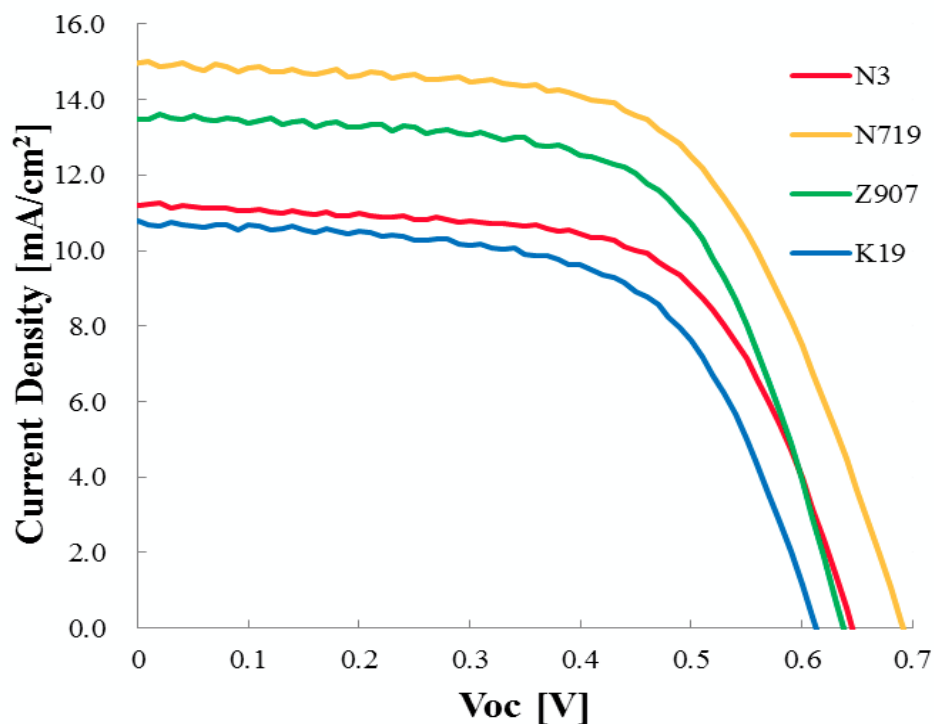


図5.8 ルテニウム色素及びコバルト電解液を用いたTiO₂-Co-DSCのI-V特性

J_{sc}はZ907, K19, N3, N719の順でZ907が一番大きく, N719が一番小さかった. VocはZ907, K19, N719, N3の順でZ907が一番大きく, N3が一番小さかった. FFはZ907が一番大きく, 次いでK19, N3が同様に, N719が一番小さかった. 効率はZ907が一番高かった.

表5.3 ルテニウム色素及びコバルト電解液を用いたTiO₂-DSCの電池特性

C	J _{sc} [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
N3	6.57	0.55	0.54	1.98
N719	6.08	0.59	0.47	1.68
Z907	11.93	0.68	0.54	4.36
K19	7.52	0.60	0.58	2.59

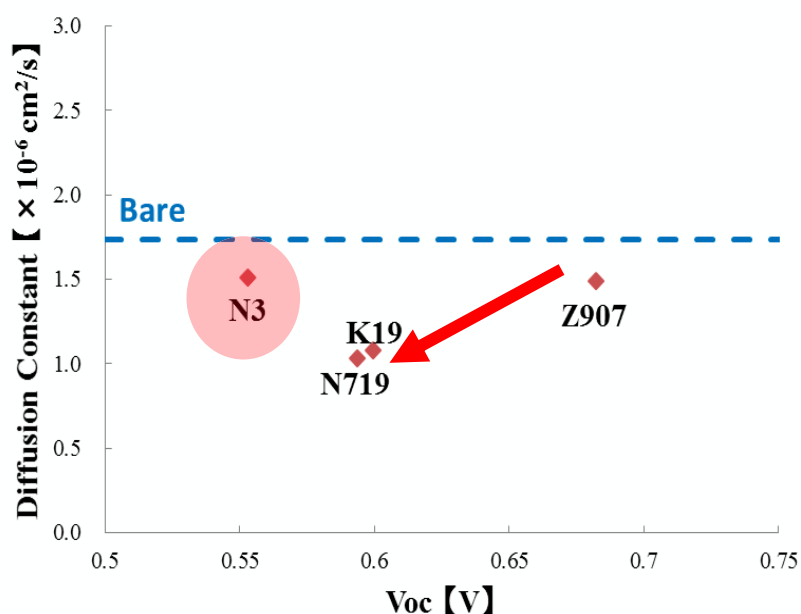


図5.9 ルテニウム色素を担持したチタニアノポア内での Co^{3+} の拡散速度と V_{oc} の相関性

図5.9にルテニウム色素を担持したチタニアナノポア内での Co^{3+} の拡散速度と V_{oc} の相関性を示す。点線が色素吸着を行っていないチタニアナノポア内の拡散速度を示す。 Co^{3+} の拡散係数はルテニウム色素を吸着させたチタニアの方が色素吸着を行っていないチタニアより低下した。ルテニウム色素と Co^{3+} との相互作用は極めて大きいと考えられる。拡散速度は側鎖が長いZ907色素が吸着したナノポア内で一番大きく、極性基を有するK19, N719の場合に小さかった。N3は極性基を有しているが吸着量が少ないために、 TiO_2 表面と Co^{3+} との相互作用も同時におきていると考えられる。チタニアナノポア内の拡散係数が遅いほど V_{oc} は低いという傾向が得られた。N3のみ異なる傾向が見られた。N3は分子のサイズが他の色素より小さくチタニアにコンパクトに吸着している。そのため、チタニア付近を Co^{3+} が通過して電荷再結合が起こりやすくなり、ポア内拡散から想定されるよりも V_{oc} が低下したと考えられる。ルテニウム色素を用いた $\text{TiO}_2\text{-Co-DSC}$ において、 V_{oc} の傾向は拡散速度と色素構造によって説明できた。

5.3.2 インドリン色素

図5.10及び表5.7にインドリン色素・コバルト電解液を用いたTiO₂-Co-DSCの太陽電池特性を示す.

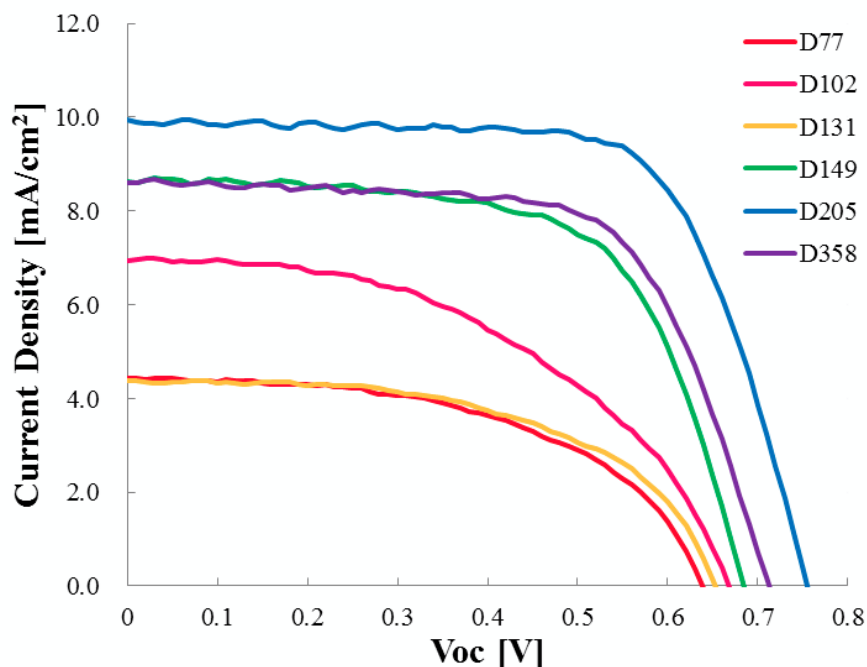


図5.10 インドリン色素及びコバルト電解液を用いたTiO₂-DSCのI-V特性

J_{sc}はD205, D149, D358, D102, D77, D131の順でD205が一番大きく, D131が一番小さかった. D205, D149, D358, D102, D131, D77の順でD205が一番大きく, D77が一番小さかった. FFはD205, D358, D149, D131, D77, D102の順でD205が一番大きく, D102が一番小さかった. 効率はD205が一番高かった.

表5.4 インドリン色素及びコバルト電解液を用いたTiO₂-DSCの電池特性

	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF	Efficiency [%]
D77	4.42	0.64	0.53	1.49
D102	6.92	0.67	0.48	2.24
D131	4.38	0.65	0.55	1.57
D149	8.44	0.69	0.61	3.54
D205	9.94	0.76	0.69	5.17
D358	7.81	0.72	0.66	3.68

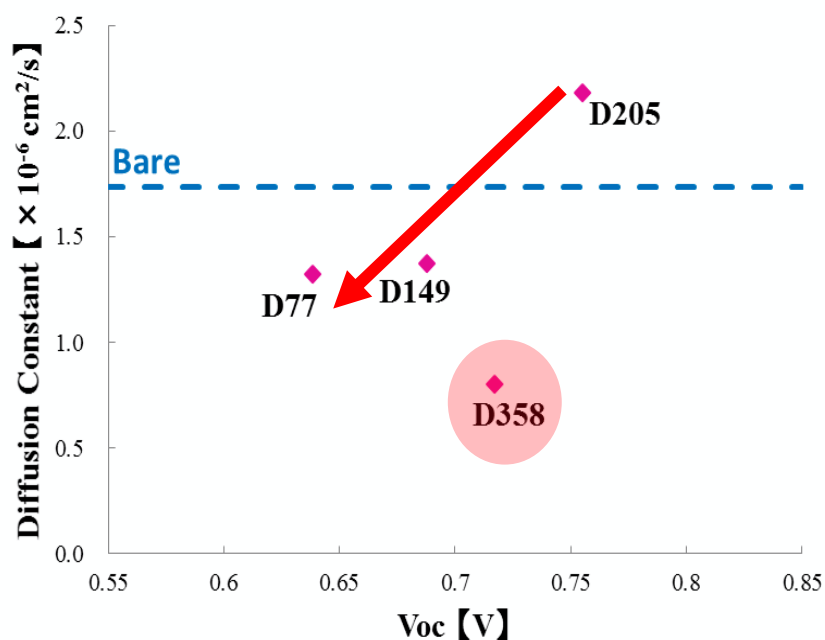


図5.11 インドリン色素を担持したチタニアナノポア内での Co^{3+} の拡散速度と Voc の相関性

図5.11はインドリン色素を担持したチタニアナノポア内での Co^{3+} の拡散速度と Voc の相関性を示すグラフである。点線が色素吸着を行っていないチタニアナノポア内の拡散速度を示す。 Co^{3+} の拡散係数はインドリン色素を吸着させることにより色素吸着を行っていないチタニアと比べて向上するものと低下するものが見られた。インドリン色素と Co^{3+} の相互作用は極めて大きいと考えられる。拡散速度はアルキル鎖が長い順に D205, D149, D77 の順で大きくなった。色素構造より関係性を考えると、D358 は長いアルキル鎖を有しているが、2つのカルボキシル基を有していることで拡散速度が低下したものと考えられる。Voc に関しては、ルテニウム色素と同様にチタニアナノポア内の拡散係数が遅いほど低いという傾向が得られた。しかし、D358 のみ異なる傾向が見られた。長鎖アルキル基により、カルボキシ基に Co^{3+} がトラップされても、チタニアから遠い位置にあるためポア内拡散から想定される Voc よりも高くなったと考えられる。

5.3.3 オリゴチオフエン構造色素

図5.12及び表5.5にオリゴチオフエン構造色素・コバルト電解液を用いたTiO₂- Co-DSCの太陽電池特性を示す.

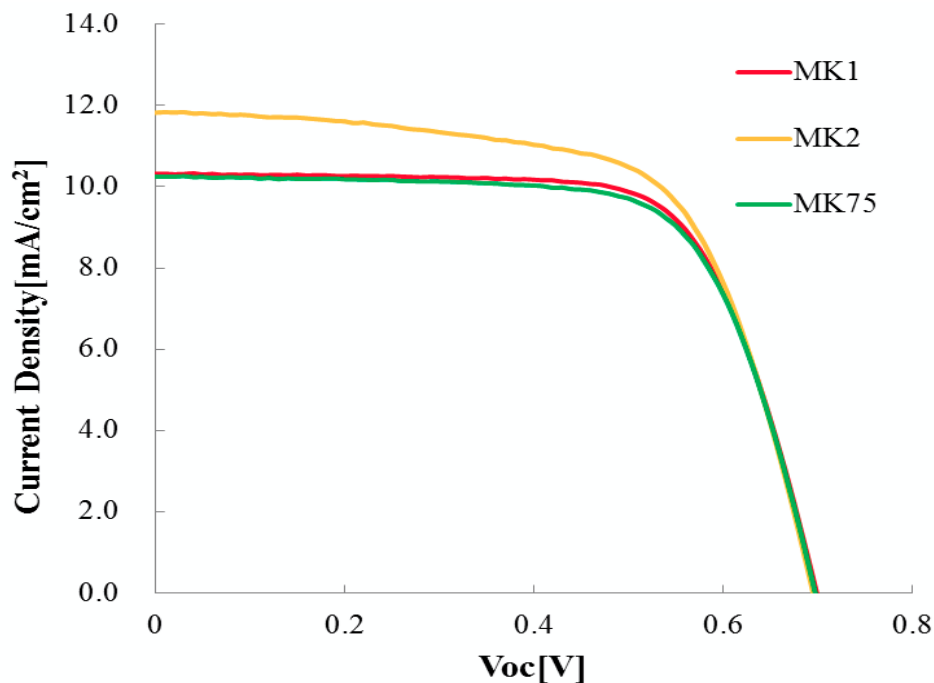


図5.12 オリゴチオフエン構造色素及びコバルト電解液を用いたTiO₂-DSCのI-V特性

J_{sc}はMK2, MK1, MK75の順でMK2が一番大きく, MK75が一番小さかった. VocはMK2, MK75が同様に大きく, MK1が小さかった. FFはMK1, MK75が同様に大きく, MK2が小さかった. 効率はMK2が一番高かった.

表5.5 オリゴチオフエン構造色素及びコバルト電解液を用いたTiO₂-DSCの電池特性

	J _{sc} [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
MK1	10.28	0.69	0.70	4.99
MK2	11.82	0.70	0.65	5.34
MK75	10.25	0.70	0.70	4.98

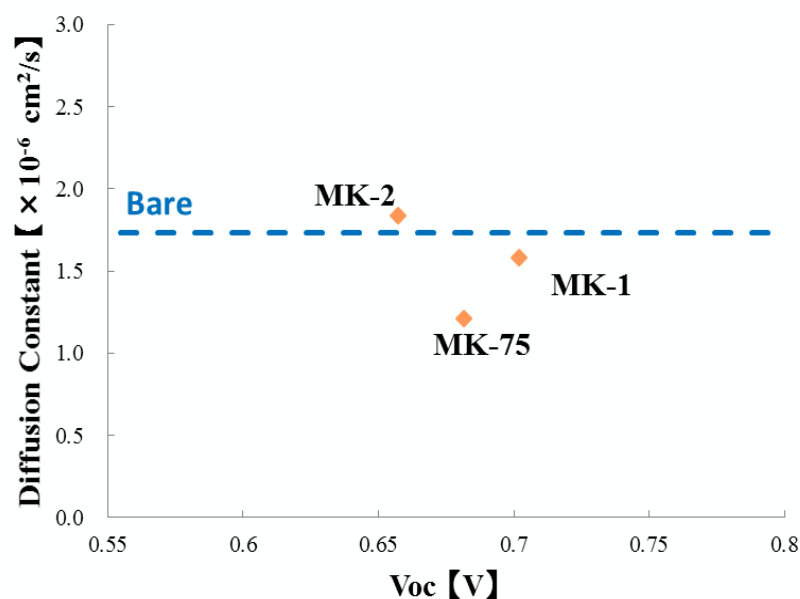


図5.13 オリゴチオフエン構造色素を担持したチタニアナノポア内での Co^{3+} の拡散速度と V_{oc} の相関

図5.13はオリゴチオフエン構造系色素を担持したチタニアナノポア内での Co^{3+} の拡散速度と V_{oc} の相関性を示すグラフである。点線が色素吸着を行っていないチタニアナノポア内の拡散速度を示す。 Co^{3+} の拡散係数はインドリン色素を吸着させることにより色素吸着を行っていないチタニアと比べて向上するものと低下するものが見られた。オリゴチオフエン構造系色素も、ルテニウム色素、インドリン色素と同様にアルキル鎖が多いMK-2, MK-1, MK-75の順で Co^{3+} の拡散が早くなっていた。 V_{oc} はほぼ同じ結果であった。そのことから、拡散速度と V_{oc} には相関性がないと言える。これは Co^{3+} がチタニアから離れたオリゴチオフエン構造の中心にある窒素付近に留まるため V_{oc} に影響を及ぼさなかったものと考えられる。

5.4 結論

チタニアナノポア内において、 I_3^- 、 Co^{3+} の拡散速度は吸着色素によって大きく変化した。ナノポア内拡散速度は置換基に大きく左右され、一般的にはエステルやカルボキシ基の極性基が存在するとナノポア内拡散は遅くなり、長鎖アルキル基が存在するとナノポア内拡散は速くなる傾向にあった。しかし、この傾向に当てはまらない例外的な色素も存在していた。分子構造が小さくチタニア上にコンパクトに吸着している色素は、酸化還元種と色素に相互作用がない場合でもチタニア近傍を通過し、電荷再結合が起こりやすくなるためポア内拡散速度より予想される V_{oc} よりも低くなった。また、チタニアから遠い位置で極性基の置換基を保持している色素は、酸化還元種がトラップされても電荷再結合が起こりにくいのでナノポア内拡散が遅くても V_{oc} の低下が起こらなかった。ナノポア内拡散速度に注目すると、 TiO_2 -DSC で高い V_{oc} を得るためには、長鎖アルキル鎖を保持する構造であり、極性基を持たないか極性基を保持していてもチタニアから遠い位置である色素構造であることが望ましいといえる。また、 I_3^- より Co^{3+} のほうが色素の相互作用が拡散速度へ大きく影響していた。これは、 I_3^- と Co^{3+} の極性が異なることとコバルト錯体が I_3^- に比べて分子サイズがとて大きいことが関係していると考えられる。 V_{oc} の大きさは例外を除き、色素の嵩高さと拡散速度によって説明することが出来た。

第 6 章 ナノポーラススペーサを用いた DSC

6.1 ナノポーラススペーサを用いた DSC デバイス構造

拡散速度測定の結果を考慮して、 V_{oc} 低下の課題である電荷再結合を防ぐために色素分子で被覆されたナノポーラススペーサを使用した太陽電池構造の提案を行った。ナノポーラススペーサを用いることで通常の DSC セルよりもスペーサの厚さを薄くすることができるので、電解液層を薄くすることができる。電解質の拡散長が短くなる。しかし、ナノポーラススペーサを使用すると拡散速度がバルクの場合より遅くなってしまう。そこで、前章でタニアナノポアに修飾することで拡散速度が速くなったポルフィリン色素を通常セルのデバイス構造を図 6.1、ナノポーラススペーサを用いた太陽電池の構造を図 6.2 に示す。色素で被覆されたナノポーラススペーサを用いることで対極付近の電解液拡散を促進し、再結合を抑制することが出来ると予測した。

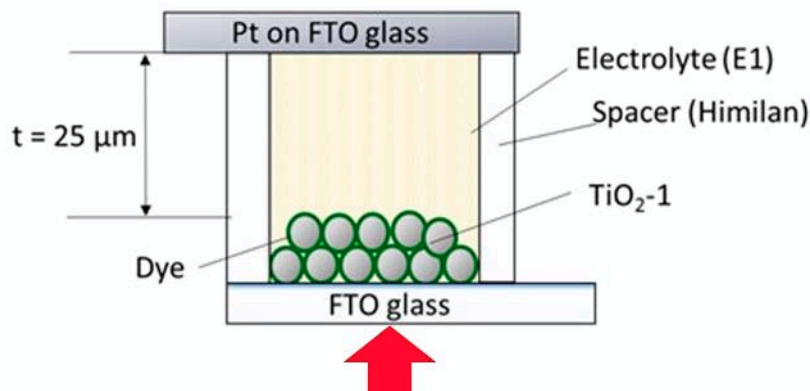


図 6.1 通常の DSC デバイス構造

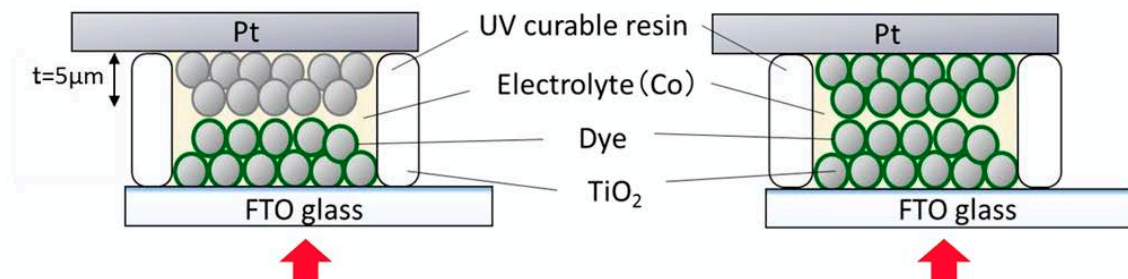


図 6.2 ナノポーラススペーサを使用した太陽電池のデバイス構造

6.2 ナノポーラススペーサ DSC 作製方法

作用極は通常の DSC と同様に作製した。色素は YD-o-C8 を用いた。Pt 付き FTO ガラス基板にドクターブレード法で TiO₂ ペースト（日揮触媒化成 PST-30）を塗布し、450℃、30 min の条件で焼成し、ナノポーラススペーサを得た。ナノポーラススペーサの膜圧は 5 μm であった。ナノポーラススペーサに色素を担持させるため YD-o-C8 溶液に 4 時間浸漬させ、2 回溶媒でリンスを行った。作用局と対極を重ね合わせ電解液を入れるために 2 箇所の間隙を空けて UV 効果樹脂で固定した。コバルト電解液を注入し、空けていた隙間を UV 効果樹脂で封止した。

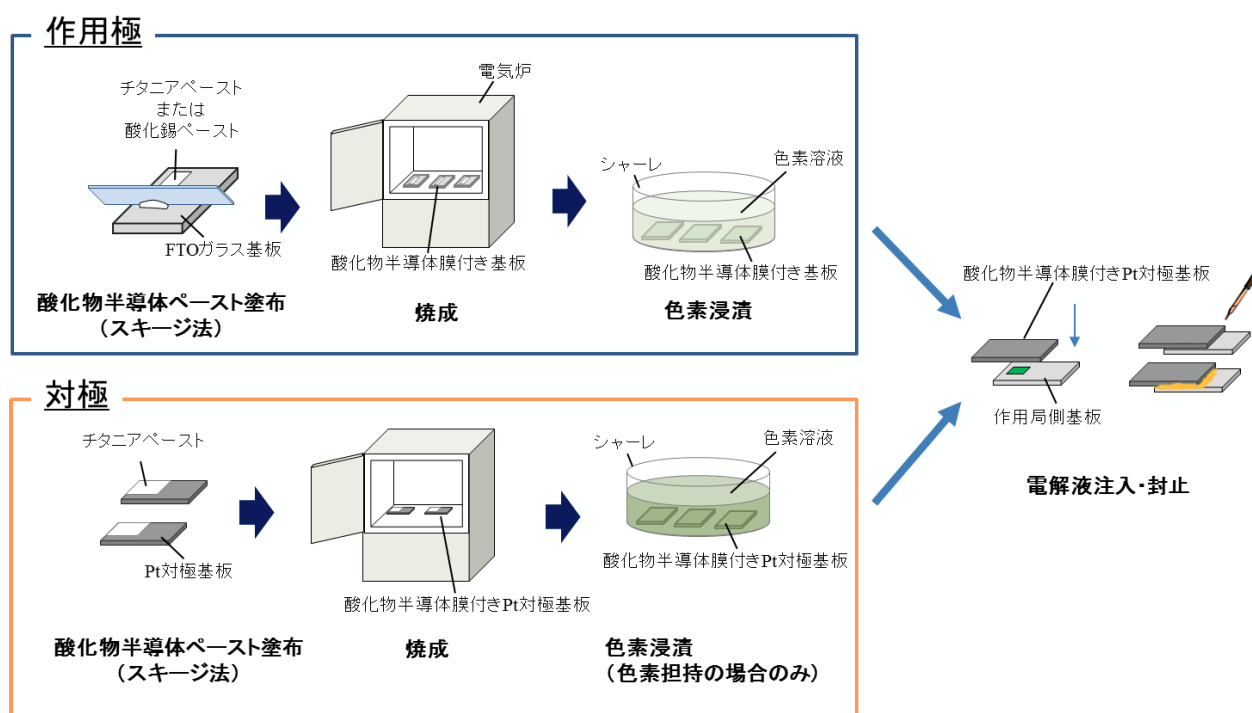


図 6.3 ナノポーラススペーサを使用した太陽電池デバイス作製方法

6.3 太陽電池特性比較

ナノポーラススペーサの色素の有無で太陽電池特性を比較した。I-V 特性を図 5.4, 太陽電池特性を表 5.1, IPCE 特性を図 5.5 に示す。

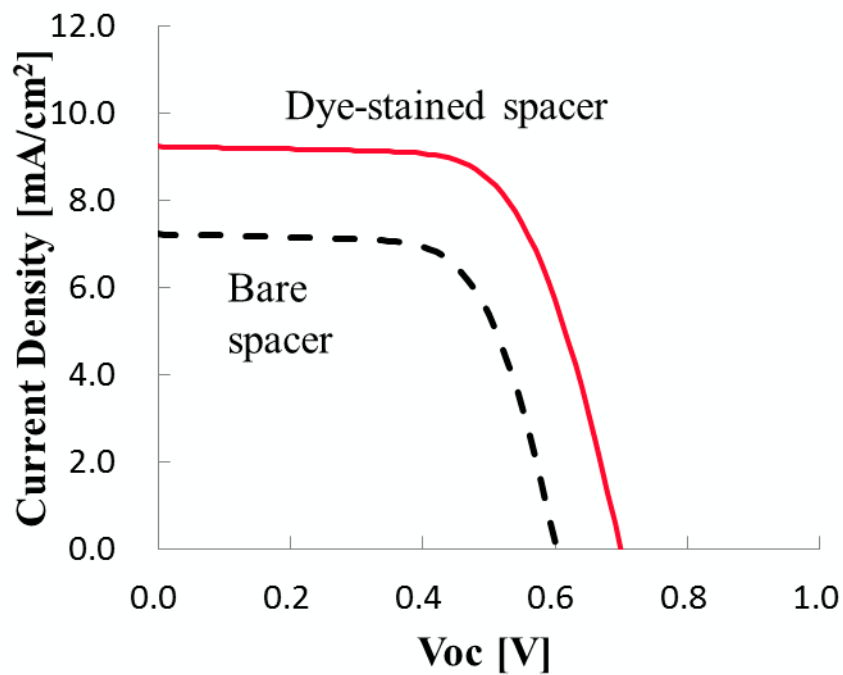


図 6.4 ナノポーラススペーサ太陽電池 I-V 特性

表 6.1 ナノポーラススペーサ太陽電池 太陽電池特性

	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
Bare spacer	7.23	0.60	0.67	2.92
Dye-stained spacer	9.74	0.70	0.66	4.26

図 6.5 ナノポーラススペーサ太陽電池 IPCE 特性

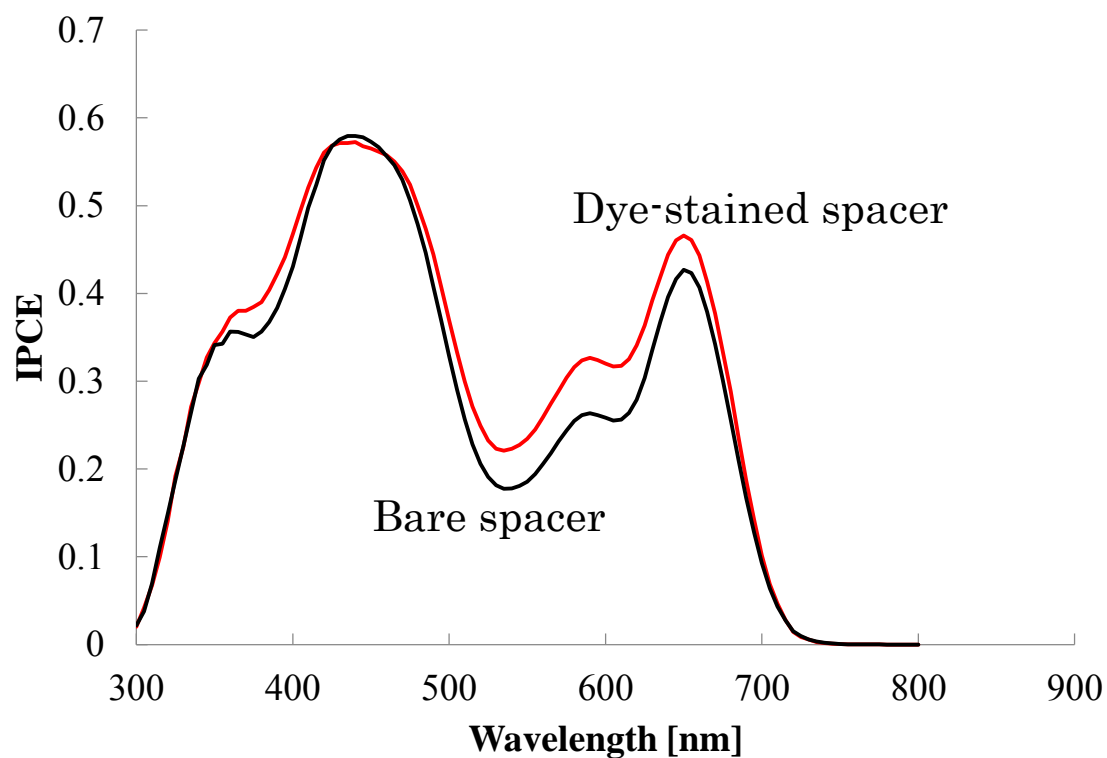


図 6.5 ナノポーラススペーサ太陽電池 IPCE 特性

ナノポーラススペーサに色素を担持させた場合の V_{oc} が 0.7 V，色素吸着を行っていないチタニアの場合が 0.6 V と色素を担持させた場合の V_{oc} が 0.1 V 高い結果となった。色素のアルキル鎖によって電解液拡散が速くなり，再結合が抑制されたためであると考えられる。

また、ナノポーラススペーサに色素を担持させた場合の J_{sc} が 9.24 mA/cm²，色素吸着を行っていないチタニアの場合が 7.23 mA/cm² と色素を担持させた場合の J_{sc} のほうが高かった。これは，Co イオンの拡散が速くなり，拡散抵抗が下がったためと考えられる。

ナノポーラススペーサに色素を担持させた場合が 4.26%，色素吸着させなかったチタニアの場合が 2.92% と色素を担持させた場合の効率が高くなった。

第7章 酸化錫ナノポア内における I_3^- の拡散

7.1 TiO_2 -I-DSC と SnO_2 -I-DSC の変換効率の比較

DSC の n 型半導体として TiO_2 , SnO_2 が代表的に用いられるが, その発電特性は大きく異なっていることが知られている. そこで, TiO_2 と SnO_2 からなる DSC の効果が色素の構造によってどのように変わるかを調べた. 後者はタンデム用赤外光変換セルとしてのポテンシャルがあり, 色素構造と効率の関係を議論することは有効である.

図 7.1 に作用電極に TiO_2 を用いたヨウ素電解液 DSC の色素別の変換効率を, 図 7.2 に作用電極に SnO_2 を用いたヨウ素電解液 DSC の色素別の変換効率を示す.

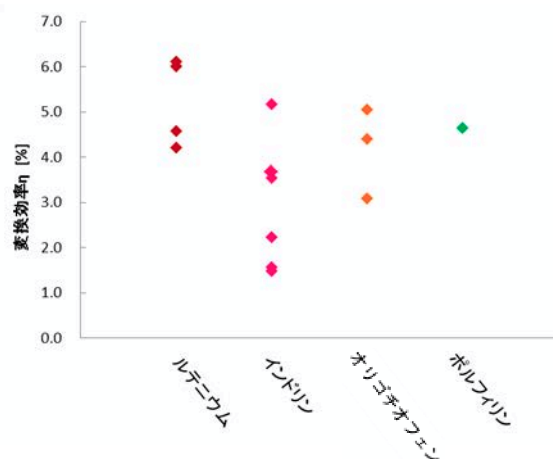


図 7.1 TiO_2 -I-DSC の色素別変換効率

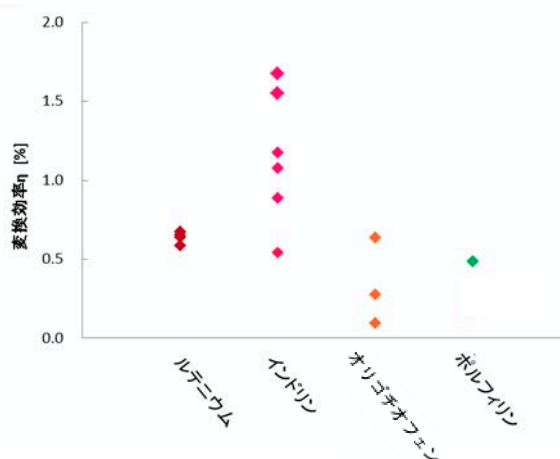


図 7.2 SnO_2 -I-DSC の色素別変換効率

TiO_2 -DSC ではルテニウム色素の効率が最も高いのに対し, SnO_2 -DSC ではインドリン色素の効率が最も高い結果となった. 変換効率の高い色素が TiO_2 -DSC と SnO_2 -DSC で異なった原因として, それぞれの電荷再結合の機構の違いが考えられる.

7.2 SnO₂-I-DSC 作製方法

SnO₂-I-DSC は第 4 章の 4.1 で記した方法と同様に作製した.

用いた酸化錫ペーストは Alfa Aesar より購入したナノ粒子 (Tin(IV) oxide, NanoArc®) を用い自作した. その手順を以下に示す.

乳鉢に, 6g の酸化錫ナノ粒子と, 15ml の蒸留水を少量ずつ混ぜながら分散した. その後, ビーカーに分散液を移し, エタノール溶媒(Wako Pure Chemical Industries, Ltd) を 200ml 添加した. 酢酸を 1ml 添加し, 1 時間攪拌した. α -テルピネオール(Wako Pure Chemical Industries, Ltd) 10 g とエチルセルロース 1.6 g を混合溶液に添加後, 超音波で 1 時間分散させた. 最後にエバポレータで溶媒を揮発させ, 酸化錫ペーストを得た.

7.3 酸化錫ナノポア内における I₃⁻の拡散に関する考察

図 7.3 にインドリン色素及びヨウ素電解液を用いた SnO₂-DSC の I-V 特性を, 表 7.1 にルテニウム色素及びヨウ素電解液を用いた SnO₂-DSC の電池特性示す.

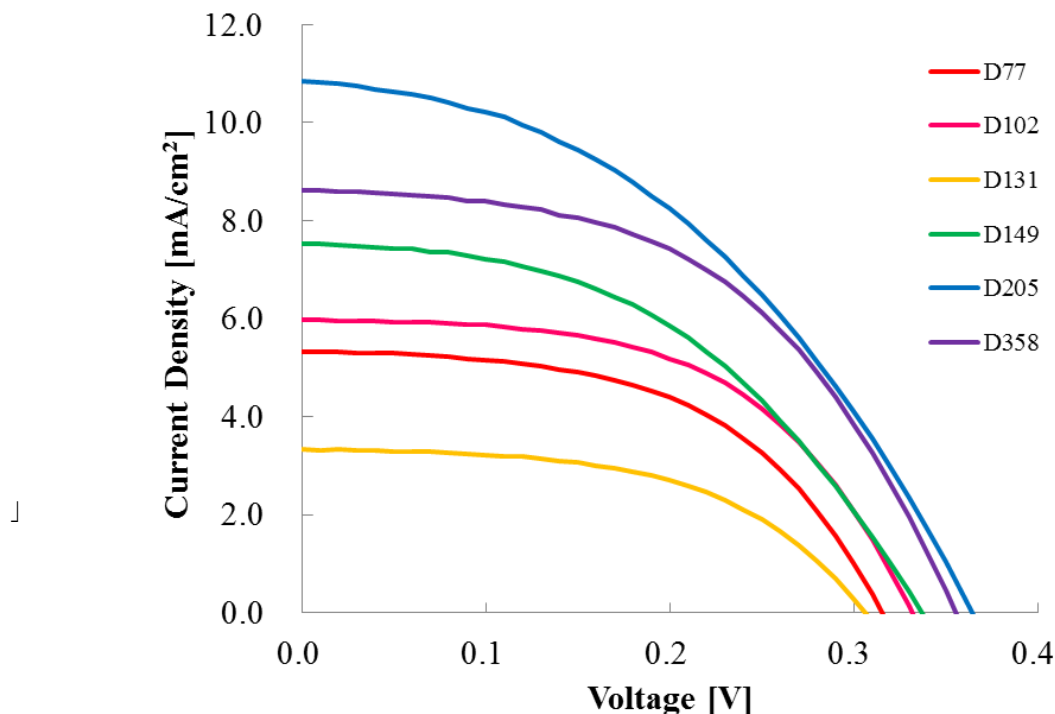


図 7.3 インドリン色素及びヨウ素電解液を用いた SnO₂-DSC の I-V 特性

Jsc は D205 が一番大きく、次いで D358, D149, D102 の順で、D77 と D131 が同様に一番小さかった。Voc は D205 と D358 が同様に大きく、次いで D149, D102, D77 となり、D131 が一番小さかった。FF は D102 が最も大きく、次いで D77 と D131, D358, D205 となり、D149 が一番小さかった。効率 は D205 が一番高かった。

表 7.1 ルテニウム色素及びコバルト電解液を用いた SnO₂-DSC の電池特性

	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
D77	5.33	0.32	0.53	0.89
D102	5.98	0.33	0.54	1.08
D131	3.33	0.31	0.53	0.54
D149	7.52	0.34	0.46	1.18
D205	10.85	0.36	0.42	1.67
D358	8.62	0.36	0.51	1.55

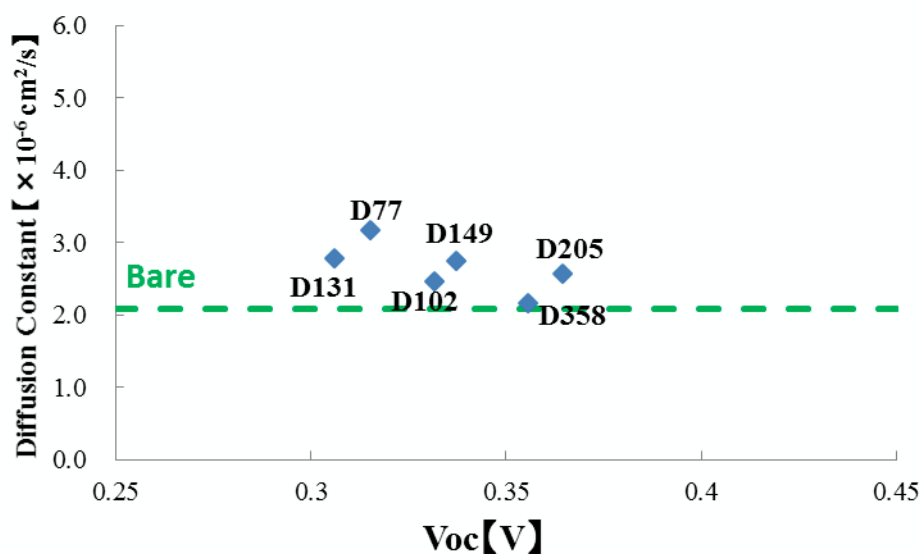


図 7.4 インドリン色素を担持したチタニアナノポア内での I₃⁻の拡散速度と Voc の相関性

図 7.4 はインドリン色素を担持したチタニアナノポア内での I_3^- の拡散速度と V_{oc} の相関性を示すグラフである。D102 以外は TiO_2 ナノポアと同じような I_3^- の拡散係数低下の傾向を示した。従って I_3^- とインドリン色素の相互作用は、 TiO_2 ナノポアと SnO_2 ナノポアで類似していると思われる。拡散係数が大きいほど V_{oc} は低下する傾向にあり、 V_{oc} の低下は拡散係数よりも I_3^- がインドリン色素のバルキーな置換基により SnO_2 表面から遠くに存在していることで説明できる。

7.4 SnO_2 -DSC における HOMO 準位と太陽電池特性

図 5.11 に、各色素の HOMO・LUMO 準位を示す。

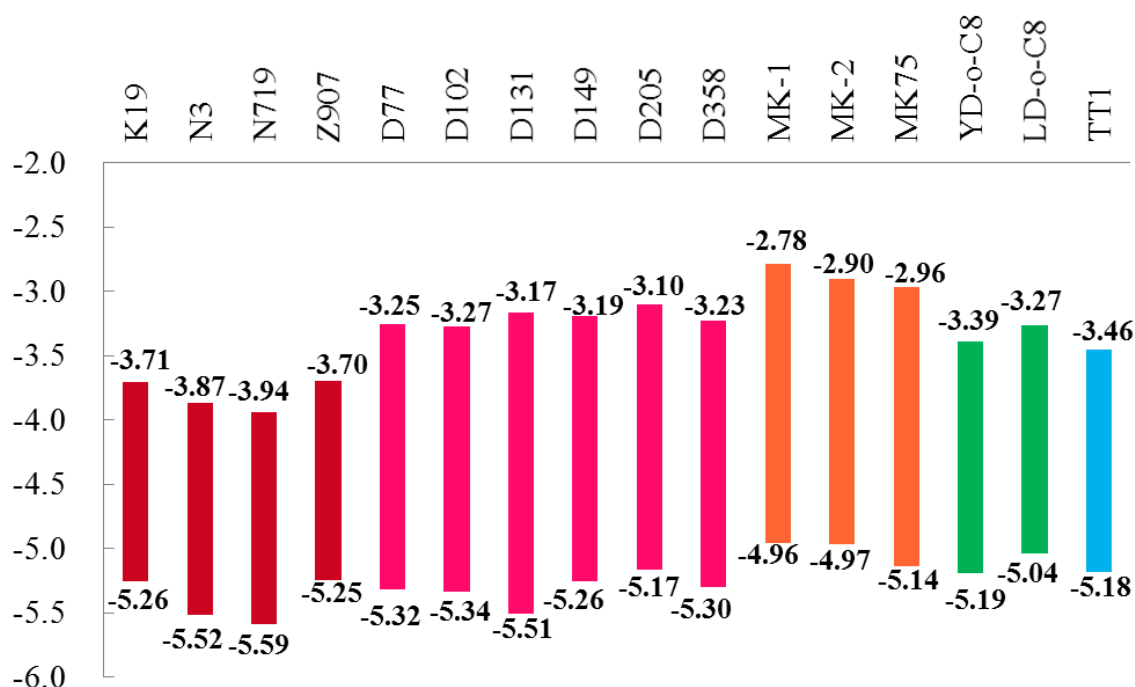


図 7.5 各色素の HOMO・LUMO 準位

図 7.6 にルテニウム色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の I-V 特性を、表 7.2 にルテニウム色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の電池特性を示す。

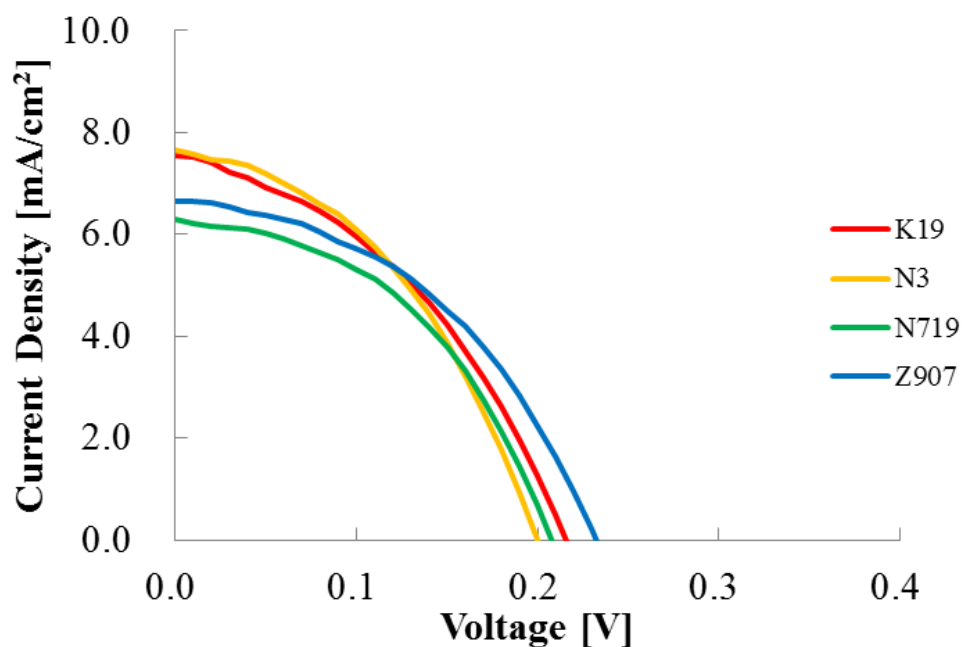


図 7.6 ルテニウム色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の I-V 特性

J_{sc} は N3, K19, Z907, N719 の順で, N3 が一番大きく, Z907 が一番小さかった. V_{oc} は Z907, K19, N719, N3 の順で, Z907 が一番大きく, N3 が一番小さかった. FF は N719, Z907, N3, K19 の順で, N719 が一番大きく, K19 が一番小さかった. 効率は N3 が一番高かった.

表 7.2 ルテニウム色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の電池特性

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	Efficiency [%]
N3	7.66	0.20	0.42	0.64
N719	6.29	0.21	0.45	0.59
Z907	6.65	0.23	0.44	0.68
K19	7.55	0.22	0.40	0.65

図 7.7 にオリゴチオフエン構造色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の I-V 特性を，表 5.5 にオリゴチオフエン構造色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の電池特性を示す．

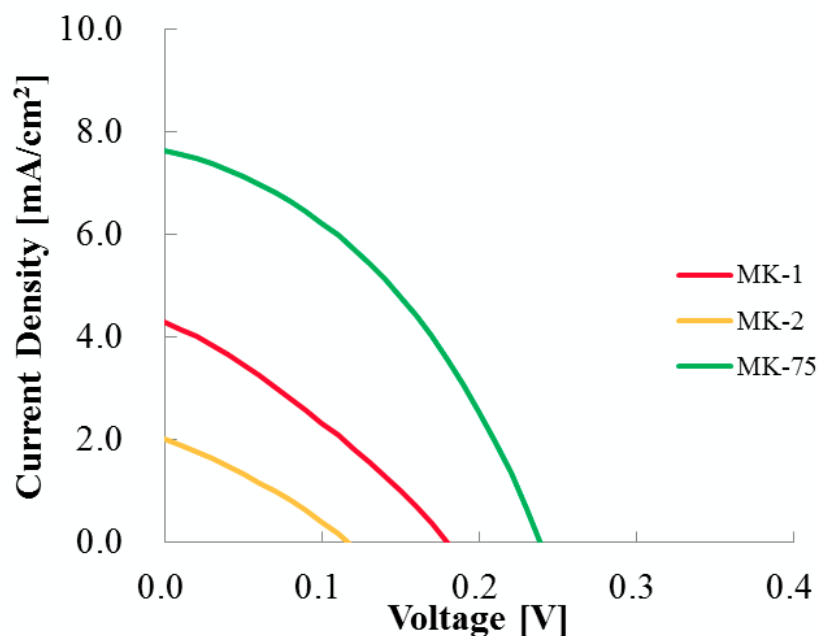


図 7.7 オリゴチオフエン構造色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の I-V 特性

J_{sc} は MK-75, MK-1, MK-2 の順で，MK-75 が一番大きく，MK-2 が一番小さかった． V_{oc} は MK-75, MK-1, MK-2 の順で，MK-75 が一番大きく，MK-2 が一番小さかった．FF は MK-75 が大きく，MK-1 と MK-2 が同様に小さかった．効率は MK-75 が一番高かった．

表 7.3 にオリゴチオフエン構造色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の電池特性

	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	FF	Efficiency [%]
MK1	4.28	0.18	0.30	0.23
MK2	2.02	0.12	0.30	0.07
MK75	7.63	0.24	0.39	0.72

図 7.8 にポルフィリン色素（YD-o-C8）及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の I-V 特性を、表 5.6 に YD-o-C8 色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の電池特性を示す。

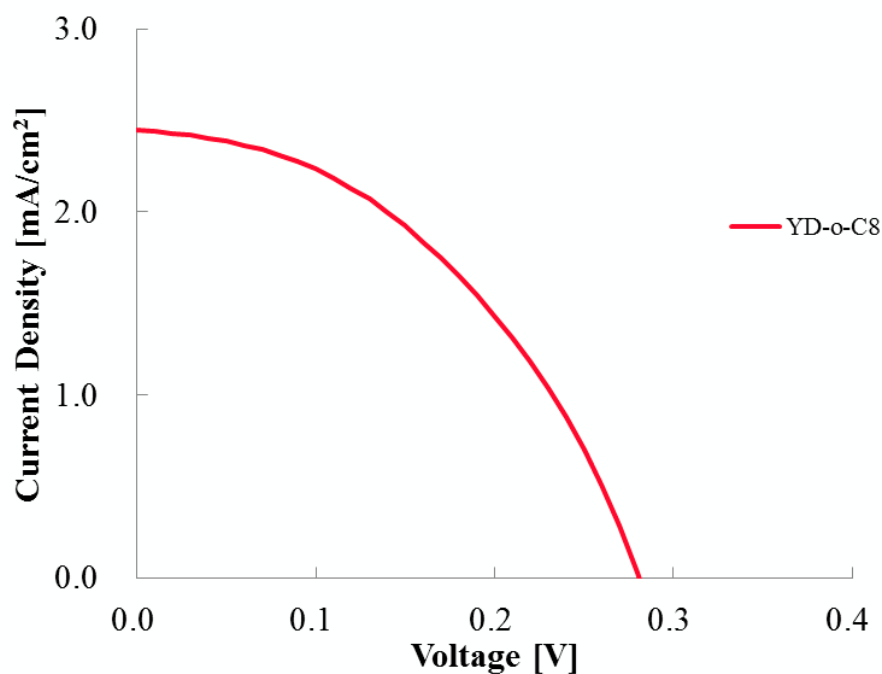


図 7.8 YD-o-C8 色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の I-V 特性

表 7.4 YD-o-C8 色素及びヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC の電池特性

	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
YD-o-C8	2.45	0.28	0.43	0.30

ポルフィリン色素におけるヨウ素電解液を用いた SnO_2 -DSC では YD-o-C8 のみ測定を行った。

7.5 HOMO 準位と各 SnO₂-DSC の Voc の関係性

図 7.9 は HOMO 準位と各種色素を用いた SnO₂-DSC の Voc 値の関係性を示すグラフである.

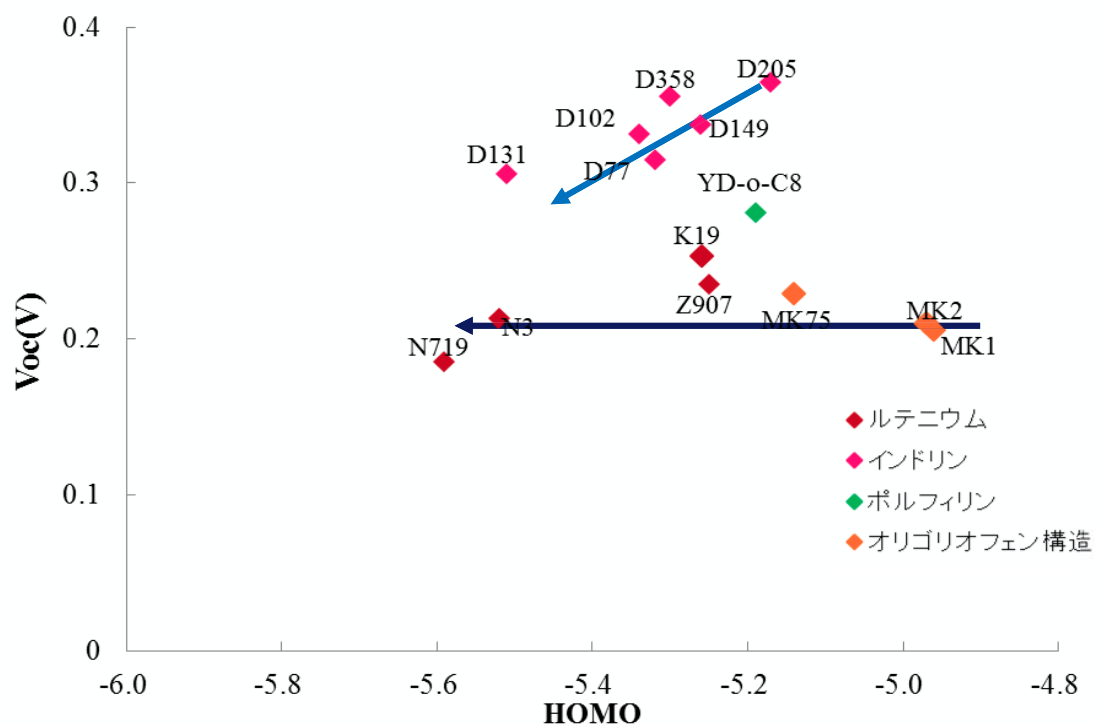


図 7.9 HOMO 準位と各種色素を用いた SnO₂-DSC の Voc 値の関係性

Voc は, HOMO が深いほど低いインドリン色素と, HOMO が浅いほど低いオリゴチオフエン構造色素, あまり変化がないルテニウム色素に分類することが出来る.

各種色素を用いた SnO₂-DSC の I-V 曲線より $\cos\theta$ を算出した. I-V 曲線の接線と x 軸のなす角を θ とする (図 7.10). θ が大きいほど作用電極からの電荷再結合が大きい. 図 7.11 は HOMO 準位と各種色素を用いた SnO₂-DSC の I-V 曲線のより算出した $\cos\theta$ との関係性を示すグラフである.

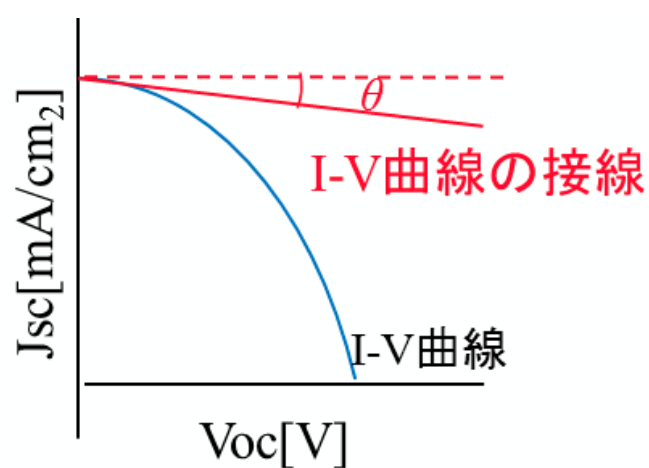


図 7.10 I-V 曲線の接線と x 軸のなす角 θ

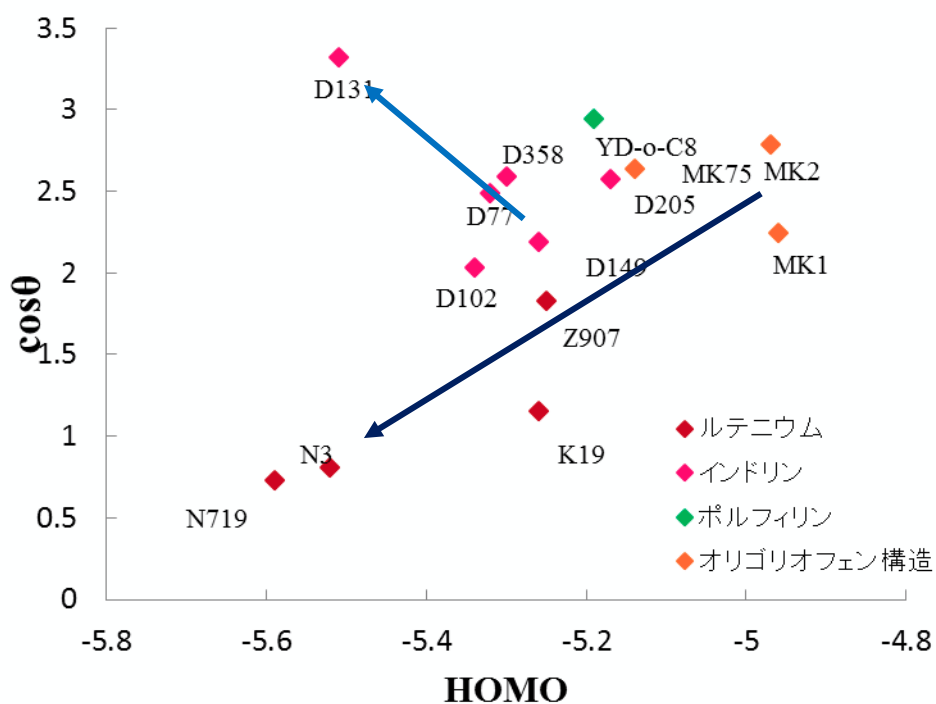


図 7.11 HOMO 準位と各種色素を用いた SnO_2 -DSC の $\cos\theta$

チタニアに色素が吸着する際、インドリン色素は色素共役系からメチレン基を隔てて酸化物半導体に吸着しているのに対し、その他の色素は色素分子の共役系に直接カルボン酸が置換している（図 4.1～図 4.4）。

インドリン色素は HOMO が深くなると共に V_{oc} が低下しており， $\cos\theta$ の数値が上昇する傾向にあった．これらの結果より，インドリン色素は HOMO が深くなると共に電荷再結合が起こりやすいと思われる．それに対して，その他の色素では HOMO が深くなると共に V_{oc} が上昇しており， $\cos\theta$ の数値が低下しているという結果が得られた．これは HOMO が高いほど HOMO と I_3^-/I^- のエネルギーギャップが小さくなる事，または HOMO と SnO_2 の軌道の重なりが大きくなるためと考えられる．

チタニアに比較して酸化錫は色素への電荷再結合が起こりやすいという報告がある．また，一般に酸化物半導体から色素への電荷再結合は，酸化物半導体の伝導帯準位と色素の HOMO とのエネルギー差 (ΔG) が大きいほど電荷再結合は起こりやすいこと (図 7.12)，酸化物半導体の界面準位と HOMO との軌道の相互作用が大きいほど起こりやすいこと (図 7.13) が報告されている．

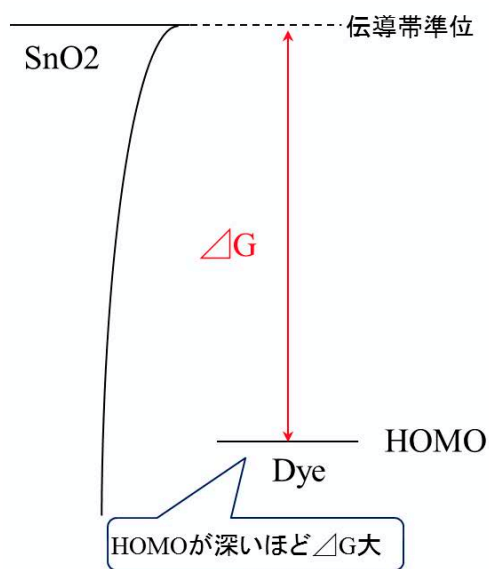


図 7.12 酸化物半導体の伝導帯準位と色素の HOMO とのエネルギー差 (ΔG)

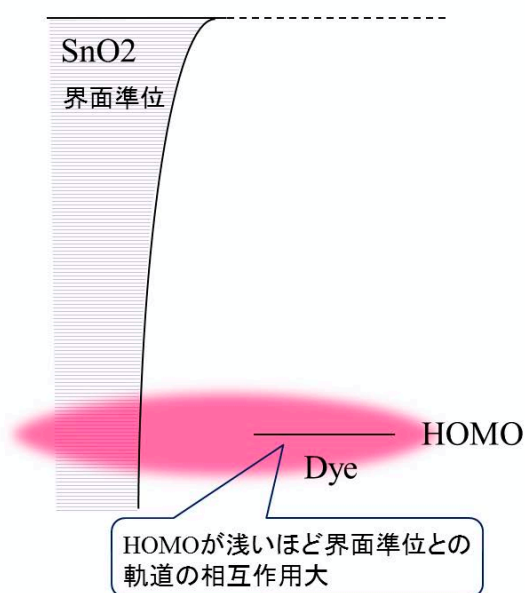


図 7.13 酸化物半導体の界面準位と色素の HOMO との軌道の相互作用

インドリン色素は色素共役系からメチレン基を隔てて酸化物半導体に吸着していることで，HOMO と界面準位の相互作用は他の色素に比較し少なく，色素の HOMO 準位と酸化錫伝導帯準位とのエネルギー差が影響していると考えられる．一方，インドリン色素以外の色素は，色素分子の共役系に直接カルボン酸が置換しているため色素の HOMO と共役できる酸化錫の界面準位と相互作用が影響していると考えられる．

7.6 結論

SnO₂-DSC においては、電荷再結合は拡散速度に依存していないという結果が得られた。色素共役系からメチレン基を隔てて酸化物半導体に吸着しているインドリン色素は HOMO が深くなると共に IPCE の数値、Voc の数値が低下しており、cosθ の数値が上昇する傾向にあった。色素分子の共役系に直接カルボン酸が置換しているその他の色素は HOMO が深くなると共に IPCE の数値、Voc の数値が上昇しており、cosθ の数値が低下しているという結果が得られた。これらの結果よりインドリン色素は色素の HOMO 準位と酸化錫伝導帯準位とのエネルギー差が影響しており、その他の色素は酸化錫の界面準位と相互作用が影響していると考えられる。色素の HOMO 準位と太陽電池特性の観点から考えると、SnO₂-DSC で高い Voc を得るためには以下の要因を持つ色素が好ましい。メチレン基を隔てて酸化物半導体に吸着している色素は HOMO 準位が浅い。色素分子の共役系に直接カルボン酸が置換している色素は HOMO 準位が深い。

参考文献

- 1) http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/list/an_wld.html
- 2) http://www.ipcc.ch/scripts/_session_template.php?page=_27ipcc.htm
- 3) http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th/syr_spm.pdf
- 4) http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar4/ipcc_ar4_wg1_spm_Jpn.pdf
- 5) http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar4/ipcc_ar4_wg1_ts_Jpn.pdf
- 6) 甲斐隆章, 藤本敏朗, 太陽電池・風力発電と系統関連技術, オーム社 (2015)
- 7) 小長井 誠, 近藤 道雄, 山口 真史, 太陽電池の基礎と応用, 培風館 2010
- 8) http://www.ipcc.ch/scripts/_session_template.php?page=_39ipcc.htm
- 9) http://www.env.go.jp/earth/ipcc/5th/pdf/ar5_syr_spmj.pdf
- 10) http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar5/ipcc_ar5_wg1_spm_jpn.pdf
- 11) http://www.env.go.jp/earth/ipcc/5th/pdf/ar5_syr_overview_presentation.pdf
- 12) <http://www.cger.nies.go.jp/publications/news/series/cop/cop3.pdf>
- 13) Energy Statistics Yearbook (2012)
- 14) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2014, 22, 701–710
- 15) B. O'regan, M. Grätzel, Nature, 1991, 353, 737-739
- 16) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, 1998, 395, 583
- 17) 荒川裕則監修, 色素増感太陽電池の最新技術, シーエムシー (2001)
- 18) 色素増感太陽電池の最新技術と普及への課題, エヌティーエヌ (2003)
- 19) F. C. Krebs, E. Bundgaard, Solar. Energy. Materials. and. Solar. Cells, 2007, 91, 954
- 20) M. Guo, P. Diao, Y. JieR, F. Meng, H. Tian, S. M. Cai, Solar. Energy. Materials. and. Solar. Cells, 2005, 88, 23-35
- 21) A. Burke, L. S. Mende, S. Ito, M. Grätzel, Chem.Communt., 2007, 234
- 22) Md. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. De Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai, M. Graetzel, Journal of Photochemistry and Photobiology A., 2007, 185, 331-337
- 23) J. Ohshita, S. Kangai, H. Yoshida, A. Kunai, S. Kajiware, Y. Ooyama, Y. Harima, Journal of Organometallic Chemistry, 2007, 692, 801-805
- 24) L. Han, A. Fukui, N. Fuke, N. Koide, R. Yamanaka, 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCEP-4), Hawaii, May 2006.
- 25) N. Fuke, A. Fukui, R. Komiya, A. Islam, Y. Chiba, M. Yanagida, R. Yamanaka, L. Han, Chem. Mater. 2008, 20, 4974.
- 26) A. Hauch, A. Georg, Electrochim. 2001, 46, 3457.

- 27) P. Qin, H. J. Zhu, T. Edvinsson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. C. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 8570–8571.
- 28) A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. Diau, C. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, 2011, 334, 629
- 29) N. Tsao, C. Yi, T. Moehl, J. Yum, Shaik, M. Zakeeruddin, Mohammed, K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *ChemSusChem* 2011, 4, 591-594
- 30) S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. H. Baker, B. F. E. Curchod, N. A. Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 6, 2332-2339
- 31) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. H. Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6382–6390
- 32) 日本学術振興会, 透明導電膜の技術, オーム社 (1999)
- 33) K. Keis, E. Magnusson, H. Lindstrom, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2002, 73, 51–58.
- 34) M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, G. J. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 1035–1041
- 35) M. Quintana, T. Marinado, K. Nonomura, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2009, 202, 159–163
- 36) A. N. M. Green, E. Palomares, S. A. Haque, J. M. Kroon, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 12525–12533.
- 37) D. Niinobe, Y. Makari, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17892–17900.
- 38) P. Qin, H. J. Zhu, T. Edvinsson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. C. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 8570–8571,.
- 39) P. Qin, M. Linder, T. Brinck, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. C. Sun, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 2993–2994.
- 40) 荒川裕則, 色素増感太陽電池の最新技術, シーエムシー (2001)
- 41) H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coordination Chemistry Reviews* ., 2004, 248, 381
- 42) C. Bauer, B. Boschloo, E. Mukhtar, and A. Hagfeldt, *J. Phys Chem. B*, 2002, 106, 12693.
- 43) J. Ohshita, S. Kangai, H. Yoshida, A. Kunai, S. Kajiwar. Y. Ooyama, Y. Harima. *Journal of Organometallic Chemistry*., 2007, 692, 801-805.
- 44) A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. Diau, C. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* ,334, 629 (2011)
- 45) S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. H. Baker, B. F. E. Curchod, N. A. Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature chemistry*, 6, 3, 242-247

- 46) T. Kato, A. Okazaki, S. Hayase, J. Photochem. Photobio. A Chem. 2006, 179, 42
- 47) T. Kato, S. Hayase, J. Electrochem. Soc. 2007, 154, B117
- 48) S. Murai, S. Mikoshiba, S. Hayase, Sol. Energy Mater. Solar Cells. 2007, 91, 1707
- 49) K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, Semicond. Sci. Tech., 1995, 10, 1689
- 50) A. Konno, G.R. A. Kumara, R. Hata, K. Tennakone, Electrochem. 2002, 70, 432
- 51) Q. B. Meng, K. Takahashi, X. T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, Langmuir, 2003, 19, 9, 3572–3574
- 52) 市村国宏監修, 新機能分子の応用, シーエムシー (1988)
- 53) 機能性色素市場の新展開, シーエムシー (1994)
- 54) 入江正浩監修, 機能性色素の応用, シーエムシー (1996)
- 55) 山田興一, 小宮山宏著太陽電池の基礎からシステム評価まで, 日経 BP 社 (2012)
- 56) 長井誠, 植田譲共編, 太陽電池技術ハンドブック, オーム社 (2013)
- 57) <http://www.ni.com/white-paper/7230/ja/>
- 58) <http://www.konicaminolta.jp/instruments/knowledge/solar/index.html>
- 59) <http://www.bunkoukeiki.co.jp/technology.bunkouki.html>
- 60) https://www.shibaura-e.co.jp/products/technical/physical_05.html
- 61) <http://www.oitda.or.jp/main/st/PV01-2009.pdf>
- 62) D. D. Frey, C. J. Kings, J. Chem. Eng. Data., 1982, 27, 419.
- 63) 吉原一紘, 吉武道子著, 表面分析入門, 華房 (1997)
- 64) 尾崎幸洋著, 光学への招待: 光が拓く新しい計測技術, 産業図書 (1997)
- 65) 菅滋正, 櫛田孝司編, 分光測定, 丸善 (1999)
- 66) 日本分光学会編, 分光測定の基礎, 講談社サイエンティフィク (2009)
- 67) 日本分光学会編, 分光装置 Q&A, 講談社サイエンティフィク (2009)
- 68) 日本分光学会編, 可視・紫外分光法, 講談社サイエンティフィク (2009)
- 69) <http://www.hitachi-hightech.com/hhs/products/tech/ana/uv/basic/>
- 70) <https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/uv/uv2.html>
- 71) http://homepage2.nifty.com/kirislab/chap9_sum/preemieAQV/spectrometer.html
- 72)
- 73) M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. H. Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C. H. Fisher M. Grätzel, Inorg. Chem., 1999, 38, 6298-6305.
- 74) N. Vlachopoulos, V. Shklover, C. H. Fischer, M. Grätzel, Inorg. Chem., 1999, 38, 6298-6305.
- 75) M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Grätzel, Chem. Comm., 1997, 1705-1706.
- 76) M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. H. Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 1613-1624.

- 77) B. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. H. Baker, J. E. Moser, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 2101-2104.
- P.Wang, C. Klein, R.H. Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 123508.
- 78) T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chemical Communications*, 2003, 3036-3037.
- 79) T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 164, 29-32.
- 80) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 12218-12219.
- 81) L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. H. Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Advanced Materials*, 2005, 17, 813-815.
- 82) S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem Commun*, 2008, 5194-5196.
- 83) N. Koumura, Wang, Z. S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14256.
- 84) Z. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* 2008, 20, 3993.
- 85) N. Koumura, Z. Wang, M. Miyashita, H. Sekiguchi, Y. Cui, A. Mori, S. Mori, K. Hara, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 4829.
- 86) M. Miyashita, K. Sunahara, T. Nishikawa, Y. Uemura, N. Koumura, K. Hara, A. Mori, T. Abe, E. Suzuki, S. Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 17874.
- 87) K. Hara, N. Koumura, *Material Matters* 2009, 4, 4, 8.
- 88) L. Li, E. W. Diau, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 291.
- 89) H. P. Lu, C. Y. Tsai, W. N. Yen, C. P. Hsieh, C. W. Lee, C. Y. Yeh, E. W. G. Diau, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 20990–20997.
- 90) J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Ruhle, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 8106.

研究業績

A: 学術論文

1. Minobu Kawano, Tsubasa Nishiyama, Yuhei Ogomi, Shyam S Pandey, Tingli Ma, Shuzi Hayase, Relationship between diffusion of $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ redox species in nanopores of porous titania stained with dye molecules, dye molecular structures, and photovoltaic performances, RSC Advances, 15, 5, 83725 – 83731

B: 国際学会

1. Minobu Kawano, Hiromi Sato, Yuhei Ogomi, Shyam Pandey, Shuzi Hayase, Investigation of relationship between diffusion for electrolyte in nanoporous TiO_2 for Dye sensitized solar cells, 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Awaji, Hyogo, December 12-14, 2012
2. Minobu Kawano, Hiromi Sato, Yuhei Ogomi, Shyam S.Pandey, Shuzi Hayase, I_3^- Diffusion in TiO_2 nanopore in dye-sensitized solar cells, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Coronado, California, June 2-7, 2013
3. Minobu Kawano, Tarun Vagvala, Yuhei Ogomi, Qing Shen, Kenji Yoshino, Shyam Pandey, Tingli Ma, Taro Toyoda, Shuzi Hayase, Solution processed organic-inorganic hybrid solar cells fabricated from metal xanthate precursor, The 15th IUMRS-International Conference in Asia, Fukuoka University, Fukuoka, August 24-30, 2014

C: 国内学会

1. 川野美延, 佐藤宏美, 尾込裕平, Shyam S. Pandey, 早瀬修二, 色素増感太陽電池におけるチタニア細孔内でのコバルト電解質の拡散挙動に関する研究, 化学関連支部合同九州大会第 49 回大会, 北九州国際会議場, 2012 年 6 月 30 日
2. 川野美延, 佐藤宏美, 尾込裕平, Shyam S. Pandey, 早瀬修二, 色素増感太陽電池におけるチタニア細孔内での電解質の拡散挙動に関する研究, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 11 日～9 月 14 日

3. 川野美延, 佐藤宏美, 尾込裕平, Shyam S. Pandey, 早瀬修二, 色素増感太陽電池におけるチタニア層内での電解質の拡散挙動に関する研究, 光機能材料研究会 第 19 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京大学 生産技術研究所コンベンションホール, 2012 年 12 月 10 日
4. 川野美延, 佐藤宏美, 中屋敷創也, 尾込裕平, Shyam S. Pandey, 早瀬修二, 色素増感太陽電池におけるナノ細孔内での電解質の拡散挙動と電子輸送について, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22 日～25 日
5. 川野美延, 佐藤宏美, 中屋敷創也, 尾込裕平, Shyam S. Pandey, 早瀬修二, 色素増感太陽電池のナノポア内における電解質の拡散挙動と電子輸送について, 電気化学会第 80 回大会, 東北大学 川内キャンパス 平成 25 年 3 月 29 日～31 日
6. 川野美延, Tarun Vagvala, 沈青, 豊田太郎, 吉野賢二, 尾込裕平, Pandey Shyam, 馬廷麗, 早瀬修二, 有機金属化合物を用いた塗布型ハイブリッド太陽電池, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学 相模原キャンパス, 2014 年 3 月 17 日～3 月 20 日
7. 川野 美延, VAGVALA Tarun, 木村 将太, 西村 滉平, 尾込 裕平, 沈 青, 吉野 賢二, Shyam S. Pandey , 馬 廷麗, 豊田 太郎, 早瀬 修二, キサンテートを用いた化合物薄膜太陽電池, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014 年 3 月 27 日～30 日
8. 川野 美延, VAGVALA Tarun, 木村 将太, 西村 滉平, 尾込 裕平, 沈 青, 吉野 賢二, Shyam S. Pandey , 馬 廷麗, 豊田 太郎, 早瀬 修二, 有機金属化合物を用いた塗布型ハイブリッド太陽電池, 第 75 回応用物理学会学術講演会, 北海道大学 札幌キャンパス, 2014 年 9 月 17 日～9 月 20 日

謝辞

本研究は九州工業大学大学院生命体工学研究科において行わたものであり、終始にわたって懇切丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました九州工業大学大学院 生命体工学研究科 早瀬修二教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を学位論文としてまとめる際に御指導を賜りました九州工業大学大学院 生命体工学研究科 馬廷麗教授、Shyam S. Pandey 准教授、高嶋授准教授ならびに、北九州工業高等専門学校 山根大和教授に謝意を表します。

本研究准を遂行するにあたり、お世話になりました、九州工業大学大学院 生命体工学研究科 尾込裕助教、Teresa Ripolles 准教授に心から感謝致します。

最後に本研究の遂行にあたり数々の御協力を頂きました、九州工業大学大学院 生命体工学研究科 生体機能専攻 早瀬研究室の方々、学生生活を支えて頂いた家族、友人に深く感謝致します。